ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD und **J. H. VAN 'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK

ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



175. BAND HEFT 4 JANUAR 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (A)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Flood und *L. Tronstad*, Tröpfchenbildung in übersättigtem D_2O-Dampf. Oberflächenspannung von D_2O. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 6. 12. 35.)

J. J. Hermans, Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten. (Eingegangen am 9. 12. 35.)

W. Moll, Über Polarisationserscheinungen an der Ferri | Ferro-Elektrode. (Eingegangen am 9. 12. 35.)

A. Magnus, Wasserstoff an aktivem Nickel. (Eingegangen am 21. 11. 35.)

A. Smits, *J. A. A. Ketelaar* und *G. J. Muller*, Die Umwandlung von festem NH_4Br bei ungefähr —39°. (Eingegangen am 6. 12. 35.)

O. Kudra, Der Kathodeneffekt bei Elektrolyse der Cadmiumsalze. (Eingegangen am 13. 12. 35.)

Edmund Schjånberg, Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger Crotonsäureester. (Eingegangen am 12. 12. 35.)

Versuche zur alkoholischen Gärung in schwerem Wasser.

Von

O. Reitz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 35.)

Es wird gezeigt, dass bei der alkoholischen Gärung von Zucker in schwerem Wasser ein Alkohol entsteht, bei dem in der Methylgruppe ein Drittel der H-Atome, in der Methoxylgruppe dagegen sämtlicher Wasserstoff durch schweren Wasserstoff ersetzt ist, dem also die Formel $CH_2D \cdot CD_2OD$ zukommt. Mit sinkendem D-Gehalt der Gärlösung nimmt der relative Einbau von D in den Gärungsalkohol ab, ähnlich wie beim Aufbau organischer Substanz durch Chlorophyllassimilation in schwerem Wasser.

Die alkoholische Gärung von Saccharose und d-Glucose verläuft in reinem schwerem Wasser gerade halb so schnell wie in gewöhnlichem Wasser. Die Abhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit vom D-Gehalt der Zuckerlösung ist nicht linear, man findet vielmehr bei hohen D-Gehalten eine beträchtlich stärkere Abhängigkeit als im Gebiete geringerer D-Konzentrationen.

Der Einbau von schwerem Wasserstoff in Gärungsalkohol bei der Gärung in Gegenwart von schwerem Wasser.

In vorläufigen orientierenden Versuchen war festgestellt worden, dass bei der alkoholischen Gärung in D-haltigen wässerigen Zuckerlösungen D-Atome auch in die Kohlenstoffbindungen des Gärungsalkohols eintreten können[1]), wohin sie bei Berührung eines fertigen Alkoholmoleküls mit schwerem Wasser nicht gelangen. In der vorliegenden Arbeit wurde nun die quantitative Seite dieses Einbaues studiert, d. h. wieviel leichte Wasserstoffatome dabei durch D ersetzt werden, und wie sich leichter und schwerer Wasserstoff auf die beiden Kohlenstoffatome des Alkoholmoleküls verteilt. Ferner wurde die Abhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit vom D-Gehalt der Lösung untersucht.

a) Versuche und Messmethodik.

30%ige Saccharoselösungen in Wasser von verschiedenem D-Gehalt wurden unter Hefezusatz bei etwas erhöhter Temperatur bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung vergoren. Die Messung der Gärungsgeschwindigkeit bei diesen Versuchen wird weiter unten beschrieben.

---

[1]) Bonhoeffer, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 470.

Zur Isolierung des Alkohols aus der Gärlösung wurde diese im Vakuum fraktioniert, und zwar bei der dritten und vierten Destillation unter Sättigung des Alkohol—Wasser-Gemisches mit K_2CO_3. Die Messmethodik war die gleiche wie bei früheren Untersuchungen[1]: Die auf ihren D-Gehalt zu untersuchenden organischen Verbindungen — es handelte sich hier um Alkohol und Na-Acetat — wurden in ähnlicher Weise wie bei einer organischen Mikroelementaranalyse am Pt-Kontakt verbrannt.

Die Verbrennungsapparatur war, etwas abweichend von den früheren Versuchen, mit einer Hg-Diffusionspumpe verbunden worden, so dass sie zwischen zwei Verbrennungen völlig ausgepumpt werden kann. Die Gefahr des Zurückbleibens von Wasserspuren ist dann geringer. Die Kohlensäure wird mit Hilfe von flüssiger Luft ausgefroren und nach Beendigung der Analyse volumetrisch bestimmt, indem der Druck, den sie in einem Gefäss von bekanntem Volumen ausübt, gemessen wird. Das Verbrennungsrohr selbst besteht aus Quarz.

Der D-Gehalt des Verbrennungswassers wurde anschliessend durch Dampfdruckmessung mit Hilfe einer Wärmeleitfähigkeitsmethode ermittelt.

b) Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Um festzustellen, welcher Anteil des im Gärungsalkohol gefundenen D-Gehaltes auf die CH_3-Gruppe des Alkohols entfiel, wurde der Wasserstoff der CH_2OH-Gruppe durch Oxydation des Alkohols zu Essigsäure und Überführung derselben in Na-Acetat beseitigt. Die Oxydation wurde nach Art einer nassen Verbrennung ausgeführt, und zwar nach der von Kuhn und L'Orsa[2]) entwickelten Methode, die noch zweckentsprechend vereinfacht wurde.

Zur Oxydation der Alkoholprobe (etwa 50 mg) liess man eine Chromsäure—Schwefelsäure-Mischung (3 cm^3 konz. H_2SO_4 + 5 cm^3 in bezug auf ihre Oxydationswirkung 5 norm. CrO_3-Lösung) zutropfen und erhitzte anschliessend das Reaktionsgemisch 5 Minuten lang zum Sieden. Dann wurde das Gemisch mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt. Aus einer Bestimmung der noch unverbrauchten Chromsäure in 10 cm^3 liess sich der Wassergehalt des Alkohols errechnen, da die Oxydation unter diesen Bedingungen quantitativ zu Essigsäure führt. In dem übrigen Teil des Oxydationsgemisches wurde die Chromsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat reduziert, die Lösung mit 50%iger KOH-Lösung neutralisiert, wieder mit 10 cm^3 konz. H_3PO_4 angesäuert und abdestilliert, bis im Destillierkolben noch ungefähr 25 cm^3 zurückblieben. Dann waren über 95% der Essigsäure mit dem abdestillierten Wasser übergegangen. Die Essigsäure wurde mit $^1/_{10}$ norm.

---

[1]) Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 369 und **174** (1935) 424. [2]) Kuhn, R. und L'Orsa, F., Z. angew. Ch. **44** (1931) 847.

NaOH-Lösung neutralisiert, das Acetat durch Eindampfen der Lösung isoliert und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Die Analysenzahlen bei der Verbrennung ergaben, dass es dann völlig wasserfrei war; zur Vermeidung einer Wasseranziehung wurde die Substanz zur Analyse in einem geschlossenen Wägeröhrchen abgewogen.

Zu einem Teil der Gärungsansätze, bei denen der Alkohol wie oben beschrieben abgetrennt wurde, wurden 6 bis 10 cm³ Gärlösung verwandt und in diesen Fällen Proben des isolierten Alkohols zu Essigsäure oxydiert. Die übrigen Versuche wurden mit 0·5 cm³ Wasser ausgeführt und dabei die verdünnten wässerigen Alkohollösungen nach Abdestillieren von Hefe und übriggebliebenem Zucker direkt oxydiert, während eine Analyse des gesamten Alkoholmoleküls unterblieb.

Es musste noch festgestellt werden, ob bei der Oxydation, die eine immerhin ziemlich grobe Behandlung des Moleküls darstellte und die bei höherer Temperatur verlief, die Methylgruppe des Alkohols völlig unangetastet blieb, d. h. ob der schwere Wasserstoff, der bei der Gärung hineingelangt war, auch nachher bei der Analyse des Acetats noch in vollem Umfang vorlag oder vielleicht zum Teil während der Oxydation mit dem Wasser in Austausch getreten war[1]). Es wurde daher eine Oxydation von gewöhnlichem Alkohol unter sonst gleichen Bedingungen, aber unter Verwendung einer Chromsäurelösung in Wasser mit 48·6% *D*-Gehalt (*D*-Gehalt des Chromsäure—Schwefelsäure-Gemisches 40·5%) durchgeführt. Bei der anschliessenden Abdestillation der Essigsäure mit dem Wasser und beim Abtrennen des Wassers von dem Acetat betrug der *D*-Gehalt des Wassers noch 6·1%. Ein Austausch von nennenswertem Umfang wurde dabei aber nicht beobachtet (siehe Tabelle 2).

c) Austausch Wasser – Alkohol.

Zur Auswertung der Versuche war ferner die Kenntnis des Austausches zwischen Äthylalkohol und schwerem Wasser erforderlich,

[1]) Wenn auch nachgewiesen ist, dass bei kurzer Berührungsdauer zwischen Acetaten und Wasser kein solcher Austausch eintritt (Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335; Hall, N. F., Bowden, E. und Jones, T. O., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 750), so beobachtete doch Lewis (Lewis, G. N. und Schutz, P. W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 493) bei längerer Versuchsdauer und erhöhter Temperatur anscheinend einen kleinen Austauscheffekt; über die Vorgänge während einer Oxydationsreaktion an demselben Molekül konnten keine sicheren Voraussagen gemacht werden.

über den keine experimentellen Beobachtungen vorlagen. Nach den Erfahrungen mit anderen organischen Verbindungen konnte man allerdings ziemlich sicher annehmen, dass nur das Hydroxylwasserstoffatom des Alkohols austauschbar sein würde. Ein Austauschversuch von der Dauer der Gärungsversuche und bei derselben Temperatur wie diese ergab folgendes: 0·2 cm³ Wasser mit einem *D*-Gehalt von 33·6% und 0·4 cm³ Alkohol (mit 5% Wassergehalt) wurden gemischt und nach 8 Tagen durch Fraktionierung wieder getrennt. Untersucht wurden zwei Fraktionen mit etwas verschiedenem Wassergehalt. Für den Austausch des Hydroxylwasserstoffes allein berechnet sich der *D*-Gehalt des Wassers nach Austausch zu 21%, der *D*-Gehalt des Alkohols zu 3·5%, wenn man in Ermangelung genauerer Kenntnis den Verteilungsquotienten D/H im alkoholischen Hydroxyl zu D/H im Wasser gleich Eins setzt. Die gefundenen *D*-Gehalte stimmen innerhalb der Versuchsgenauigkeit zu dieser Annahme und zeigen vor allem, dass kein Austausch weiterer Wasserstoffatome erfolgt ist. Letzterer Befund wurde noch durch Oxydation des Alkohols zu Essigsäure bestätigt, die praktisch keinen *D*-Gehalt in der Methylgruppe ergab (siehe Tabelle 2).

	Wassergehalt	*D*-Gehalt ber.	gef.
1. Fraktion	0·122 Mol auf 1 Mol Alkohol	4·2%	3·2%, 5·3%
2. Fraktion	0·71	6·8$_5$%	6·9%

d) Ergebnisse der Gärungsversuche.

In Spalte 2 der Tabelle 1 ist der *D*-Gehalt angegeben, der im Verbrennungswasser der Alkoholproben direkt bestimmt wurde. Zur Auswertung dieser Zahlen muss man berücksichtigen, dass der zur Untersuchung gelangende Alkohol noch etwas wasserhaltig war. Der Wassergehalt ergab sich aus den Analysendaten bei der Verbrennung des Alkohols und ist Spalte 5 zu entnehmen. Eine unabhängige Kontrolle der dort angegebenen Zahlen lieferte der Chromsäureverbrauch bei der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure[1]), die mit Anteilen derselben Alkoholproben ausgeführt wurde (Versuche 1 und 3 in Tabelle 3). Bei den Gärungsansätzen erniedrigte sich der *D*-Gehalt des Ausgangswassers zunächst durch Auflösen des Zuckers, dessen Hydroxylgruppen mit dem Wasser in Austausch treten, sowie durch

[1]) Siehe S. 258.

Tabelle 1. Ergebnisse der Analysen des Gärungsalkohols.

Vers. Nr.	Gefundener *D*-Gehalt in Atomprozenten	*D*-Gehalt des Wassers der Gärlösung		Wassergehalt des Alkohols in Mol pro Mol Alk.	*D*-Gehalt der direkt an *C* gebundenen Wasserstoffatome %	$\frac{D \text{ im Alkohol}}{D \text{ im Wasser}}$
		vor Ansatz des Versuches %	nach beendigter Gärung %			
gewöhnl. Alkohol	0·0 0·4[1])	—	—	—	—	—
1	9·5 9·5	24·3	18·3 19·3 } 18·8	0·18 0·16	7·7	0·41
3	10·4 (9·3?)	24·3	17·7	1·23	5·3	0·30

den Wassergehalt der zugegebenen Hefe. (Eine Berechnung dieser Erniedrigung ist auf S. 271 angestellt.) Im Gärungsverlauf selbst tritt dann durch Einbau von *D*-Atomen in den entstehenden Gärungsalkohol nochmals eine Verminderung des *D*-Gehaltes ein. Der *D*-Gehalt des Wassers der Gärlösungen nach beendeter Gärung musste daher gemessen werden (Spalte 4 in Tabelle 1). Nunmehr konnte aus dem im analysierten Alkohol gefundenen *D*-Gehalt der *D*-Gehalt der direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet werden, da man einerseits den Wassergehalt dieses Alkohols und den *D*-Gehalt dieses ihm beigemengten Wassers kennt, und da man andererseits nach den Austauschversuchen weiss, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols mit diesem Wasser im Gleichgewicht stand. Man hat also von dem Wert der Spalte 2 je einen Betrag zu subtrahieren, der den Wassergehalt des Alkohols berücksichtigt und der den Beitrag der alkoholischen Hydroxylgruppe zu dem Gesamt-*D*-Gehalt des Alkohols eliminiert. Durch diese zweimalige Subtraktion wird die Genauigkeit der so in Spalte 6 erhaltenen Zahlen natürlich etwas beeinträchtigt. Die letzte Spalte ergibt sich endlich, wenn man die Zahlen der sechsten Spalte durch die der vierten dividiert.

Bei der Untersuchung des Verbrennungswassers von Acetaten, die durch Oxydation von gewöhnlichem Alkohol in gewöhnlichem Wasser erhalten waren (siehe Tabelle 2), wurden für die Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes Werte gefunden, die einen geringen *D*-Gehalt des Wassers anzuzeigen schienen. Da die Messgenauigkeit bei niedrigen

[1]) Versuchsgenauigkeit.

Tabelle 2. Analyse verschiedener Acetate.

	Herkunft des Acetats	Gefundener D-Gehalt im Verbrennungswasser in Atom %
1.	Oxydation von gewöhnlichem Alkohol	+0·5
2.	„ „ „ „	+0·5
3.	„ des Austauschalkohols (Abschn. c) . . .	+0·7
4.	„ von gewöhnlichem Alkohol bei Gegenwart von schwerem Wasser (siehe Abschn. b)	+1·2 / +0·5 } 0·8

D-Konzentrationen an sich etwas besser ist, als dass man Abweichungen von 0·5% vom wahren D-Gehalt noch als zufällige Schwankungen betrachten könnte, handelt es sich hierbei wohl um einen kleinen systematischen Fehler, dessen Ursache nicht weiter aufgeklärt wurde. Diesen Umstand muss man aber bei Bewertung von 3 und 4 mit berücksichtigen. Dann ergibt die Oxydation des Austauschalkohols (3) innerhalb der Versuchsgenauigkeit keinen nachweisbaren Austausch zwischen Wasser und den Wasserstoffatomen in der Methylgruppe des Alkohols (siehe oben Abschn. c). — Von dem Acetat (4) endlich, welches durch Oxydation von gewöhnlichem Alkohol bei Gegenwart von schwerem Wasser erhalten worden war, wurden zwei Proben unabhängig voneinander verbrannt. In diesem Falle könnte man vielleicht aus den Versuchsdaten auf einen kleinen reellen D-Gehalt schliessen, der jedoch die Anwendbarkeit des Oxydationsverfahrens für unsere Zwecke nicht beeinträchtigen würde; denn man überlegt sich leicht an Hand der Angaben in Abschn. b über den D-Gehalt der Oxydationslösung während dieser Oxydation, dass ein Austausch, wenn er dort in der ersten Stufe, d. h. während der eigentlichen Oxydation erfolgte, unterhalb von 1% des gesamt möglichen Austausches bleiben musste, wenn er dagegen erst im Verlauf der zweiten Stufe erfolgte, d. h. beim Abdestillieren und darauffolgenden Eindampfen der Lösung, wo der Nachweis infolge der Verdünnung des Wassers nicht mehr so empfindlich war, immer noch unter 5%. In beiden Fällen könnte aber ein solcher Austausch bei der hier erzielten Versuchsgenauigkeit unberücksichtigt bleiben.

Die Versuchsnummern sind so gegeben, dass die gleichen Versuche in den Tabellen 1, 3 und 5 auch gleiche Nummern führen. Von Versuch 1 wurden zwei Proben unabhängig voneinander oxydiert und von den so erhaltenen Acetaten jeweils zwei Anteile getrennt

Tabelle 3.

Ergebnisse der Analysen von Acetaten aus Gärungsalkohol.

Vers. Nr.	Gefundener *D*-Gehalt in Atomprozenten	*D*-Gehalt des Wassers der Gärlösung: vor Ansatz des Versuches %	nach beendigter Gärung %	*D* im Acetat / *D* im Wasser	*D* in Kohlenstoffbindung in der Methoxylgruppe des Alkohol zu *D* im Wasser
1	1. Probe oxydiert 2·8 2·8 2. Probe oxydiert 3·5 3·2	24·3	18·8	0·16	0·78
2	2·6	24·3	(18·8)	(0·14)	
3	2·8	24·3	17·7	0·16	0·51
9	5·2	33·6	ber. 28·0	0·18$_5$	
4	7·5	etwa 50	39·5 40·3 } 39·9	0·19	
8	11·1	73·0	ber. 62	0·18	
5	17·2	84·5	ber. 72	0·24	
6	19·4	88	ber. 75	0·26	
7	21·0	88	ber. 75	0·28	

verbrannt, um die Genauigkeit der Messmethode zu prüfen. Bei den späteren Versuchen wurde nur noch eine Bestimmung ausgeführt. Bei denjenigen Versuchen, die mit kleineren Flüssigkeitsmengen ausgeführt wurden und bei denen dann die wässerige Gärlösung vollständig zur Oxydation kam[1]), wurde der *D*-Gehalt der Gärlösung nach beendeter Gärung (Spalte 4 in Tabelle 3) nicht wie bei den übrigen Versuchen direkt gemessen, sondern aus dem *D*-Gehalt des Ausgangswassers berechnet, wie es S. 271 näher angegeben ist. Der eingeklammerte Wert in Spalte 4 ist nicht gemessen, sondern, da Versuch 2 in genau gleicher Weise wie Versuch 1 angesetzt war, wurde einfach der dort gefundene Wert für den *D*-Gehalt übernommen. Spalte 5 ist durch Quotientenbildung aus Spalte 2 und 4 berechnet. Der systematische Fehler, der den Zahlenangaben der Spalte 2 möglicherweise anhaften kann und im Anschluss an Tabelle 2 besprochen wurde, blieb dabei unberücksichtigt. Er würde sich nur bei den Versuchen mit niedrigem *D*-Gehalt auswirken, und zwar in dem Sinne, dass die ersten Werte von Spalte 5 noch etwas erniedrigt würden. Die Überlegungen, die in der Diskussion der Versuchs-

[1]) Siehe S. 259.

ergebnisse an den deutlichen „Gang" der Werte dieser Spalte angeknüpft sind, würden hiervon in ihrem Wesen aber nicht berührt; die quantitativen Schlüsse, die aus diesen Zahlen gezogen sind, blieben ungeändert. — Die letzte Spalte der Tabelle wurde aus Verbindung von Spalte 5 mit der letzten Spalte von Tabelle 1 gewonnen; es wurde darin durch Subtraktion des in der Methylgruppe gefundenen *D*-Gehaltes von dem gefundenen Gesamt-*D*-Gehalt des Alkohols der *D*-Gehalt des in der Methoxylgruppe direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes berechnet. Die dazu nötige abermalige Differenzenbildung zweier mit Ungenauigkeiten behafteter Grössen bringt es natürlich mit sich, dass die Ungenauigkeit dieser Zahlen gegenüber den Angaben der letzten Spalte in Tabelle 1 sich noch erhöht.

e) Diskussion.

Über die Art der Auswertung der Versuchsdaten ist in den Bemerkungen zu den Tabellen des vorigen Abschnittes schon alles Notwendige gesagt. In Fig. 1 ist der (relative) in der Methylgruppe

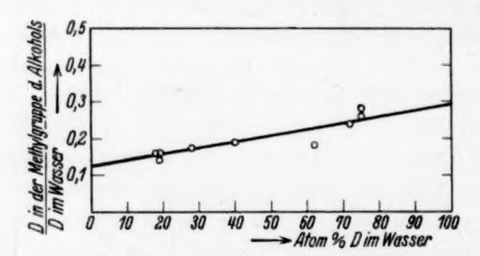


Fig. 1. Relativer Einbau in die Methylgruppe des Gärungsalkohols in Abhängigkeit vom *D*-Gehalt des Wassers.

gefundene *D*-Gehalt in Abhängigkeit von der *D*-Konzentration der Gärlösung eingetragen (Spalte 5 von Tabelle 3); durch die Punkte wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme eine Gerade gelegt. Man erkennt daraus, dass bei geringen *D*-Konzentrationen auch der relative *D*-Einbau in den Gärungsalkohol kleiner als bei hohen ist, genau so wie es beim *D*-Einbau in organische Substanz durch Chlorophyllassimilation gefunden worden war[1]). Man wird diesen Effekt auf eine Verschiedenheit in den Reaktionsgeschwindigkeiten von *D* und *H* bzw. von D_2O und H_2O zurückführen können. Wenn man daher die gleichen Überlegungen wie

[1]) Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 387.

dort bei der Assimilation für das Verhältnis der Einbaugeschwindigkeiten, oder genauer gesagt, der Einbauhäufigkeiten von *D* und *H* anstellt, kommt man aus der Neigung der Geraden in Fig. 1 zu einem Werte von 0·4 bis 0·5, was besagt, dass von den beiden konkurrierenden Molekülen das H_2O beim Einbau erheblich vor dem D_2O bevorzugt wird.

In Hinblick auf die eingangs gestellten Fragen, wieviel schwere Wasserstoffatome bei der Gärung in den Alkohol eintreten können und wie diese sich auf das Alkoholmolekül verteilen, interessiert nun in erster Linie der *D*-Einbau bei Gärung in ganz reinem D_2O, denn nur dieser gestattet hypothesenfreie Aussagen, da ja in reinem D_2O Unterschiede zwischen *H* und *D* in den Reaktionsgeschwindigkeiten, Bindungsfestigkeiten und ähnlichen Grössen den *D*-Einbau nicht mehr beeinflussen können. Nur aus den Verhältnissen in reinem D_2O wird man über den Gärungsmechanismus etwas aussagen, d. h. bestimmen können, welche *H*-Atome unverändert aus dem ursprünglichen Zuckermolekül bis schliesslich in den fertigen Alkohol gelangen, und welche Plätze an beiden Kohlenstoffatomen andererseits während des Gärungsverlaufes irgendwann einmal frei (oder doch wenigstens leicht austauschbar) gewesen sein müssen, so dass an diese Plätze *D*-Atome aus dem Wasser gelangten. Auf die Verhältnisse in reinem D_2O kann man aber wegen der beschriebenen Konzentrationsabhängigkeit des *D*-Einbaues nur durch Extrapolation schliessen. Durch graphische Extrapolation der experimentellen Daten, die bis zu 75% *D*-Gehalt vorliegen, gelangt man in Fig. 1 zu einem Wert von 0·3 in reinem D_2O, d. h. zu einem Ersatz von 30% des Wasserstoffes der Methylgruppe durch schweren Wasserstoff. Unter Annahme irgendeines beliebigen, aber einheitlichen Gärungsschemas kann dieser Ersatz aber nur ganzzahlig sein, d. h. 0, 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome betreffen (allenfalls könnten noch halbzahlige Werte auftreten, falls die beiden Hälften der Hexosemoleküle zu zwei verschiedenen Alkoholmolekülen führen, etwa zu einem Alkoholmolekül mit 1 und einem mit 2 *D*-Atomen in der Methylgruppe). Beim *D*-Einbau in die Methylgruppe handelt es sich also nur um eine Entscheidung zwischen 0%, (17%), 33%, (50%) usw. und der gefundene Einbau stimmt befriedigend mit dem Werte $33\% = {}^1/_3$ überein, welcher also bedeutet, dass in die Methylgruppe nur 1 *D*-Atom eingebaut wird.

Nach dieser Entscheidung muss man nun noch feststellen, ob von den beiden Wasserstoffatomen in direkter Kohlenstoffbindung

in der Methoxylgruppe des Alkohols 0, 1 oder 2 schwer sind[1]) bzw. im ganzen Alkoholmolekül 1, 2 oder 3 der 5 vorhandenen Wasserstoffatome. Für die Methoxylgruppe bzw. den gesamten Alkohol liegen experimentelle Daten nur bei niedrigem D-Gehalt der Gärlösung vor, da diese Untersuchungen grössere Wassermengen erforderten. Man erkennt unmittelbar aus den Versuchen, dass die Hauptmenge des in den Alkohol eingebauten Wasserstoffes an der CH_2OH-Gruppe sitzt. Um aber auch in diesem Falle auf reines D_2O extrapolieren zu können, muss man die wohl erlaubte zusätzliche Annahme machen, dass für die Konzentrationsabhängigkeit des relativen D-Einbaues in die Methoxylgruppe ungefähr dasselbe gilt wie für die Verhältnisse in der Methylgruppe. Man erhält dann aus den Zahlenangaben der letzten Spalten in Tabelle 1 und 3 für Gärungsalkohol aus reinem D_2O

	bei Vers. 1	bei Vers. 3	Werte, zwischen denen eine Entscheidung zu treffen ist[2])		
D-Gehalt des Gesamtalkohols (ohne Hydroxylwasserstoffatom)	77%	56%	20%	40%	60%
D-Gehalt der Methoxylgruppe (ohne Hydroxylwasserstoffatom	146%	95·5%	0%	50%	100%

Trotz der grossen Ungenauigkeit dieser Zahlen, für die im Anschluss an die Tabellen schon eine Begründung gegeben wurde, ist die Entscheidung eindeutig und ergibt für den in reinem D_2O gebildeten Gärungsalkohol die chemische Formel $CH_2D \cdot CD_2OD$.

f) Vergleich der Ergebnisse mit den heutigen Vorstellungen über den Gärungsverlauf.

Zum Verständnis des gefundenen D-Einbaues in den Gärungsalkohol kann man versuchen, an Hand eines Gärungsschemas festzustellen, wo dort die Möglichkeit für den Eintritt von D-Atomen im Verlauf der Gärung vorliegt. Es sei den Überlegungen zunächst

[1]) In diesem Falle sind sogar auch halbzahlige Werte ausgeschlossen, da beide Hälften des Hexosemoleküls dasselbe liefern müssen (siehe die Überlegungen an Hand eines speziellen Gärungsschemas im folgenden Abschnitt).

[2]) Die untereinanderstehenden Zahlen bedingen sich gegenseitig, da nach den Befunden in der Methylgruppe im Gesamtalkohol ein D-Atom mehr enthalten sein muss als in der Methoxylgruppe.

das Gärungsschema von MEYERHOF[1]) zugrunde gelegt. Danach gestaltet sich der stationäre Gärungsverlauf folgendermassen:

$$\begin{matrix} O \\ C_{(1)}H \\ HC_{(2)}OH \\ HOC_{(3)}H \\ HC_{(4)}OH \\ HC_{(5)}OH \\ C_{(6)}H_2OH \\ d\text{-Glucose} \\ \text{I} \end{matrix} \xrightarrow{+2\,H_3PO_4 + \text{Fructose-(1,6)-diphosphorsäure als Katalysator}} \begin{matrix} O \\ CH \\ 2\text{ Mol } HCOH \\ H_2PO_3\cdot OCH_2 \\ \text{II} \end{matrix} \xrightarrow[+2\text{ Acetaldehyd}]{} \begin{matrix} O \\ C\text{—}OH \\ 2\text{ Mol } HCOH \\ H_2PO_3\cdot OCH_2 \\ \text{III} \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} CO_2H \\ 2\text{ Mol } C{<}^{H}_{OPO_3H_2} \\ CH_2OH \\ \text{IV} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ 2\text{ Mol } COPO_3H_2 \\ \| \\ CH_2 \\ \text{V} \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} CO_2H \\ 2\,C{=}O \\ CH_3 \\ \text{VI} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} 2\,CH_3\cdot CHO \\ \text{VII} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 2\,CH_3CH_2OH \\ \text{Äthylalkohol} \\ \text{VIII} \end{matrix}$$

Da die Hydroxylgruppen des Zuckers mit dem Wasser in Austausch treten, ist es für unsere Überlegungen gleichgültig, ob wir von der offenen Form des Zuckers oder von seiner Cycloacetalform ausgehen. Ferner gilt für Fructose die gleiche Überlegung wie für Glucose, da die Vergärung der Fructose auf dem Umweg einer Umwandlung in Glucose erfolgt; was bei dieser Umwandlung aber mit den Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatom 1 und 2 geschieht, kann das Ergebnis der Gärung nicht beeinflussen, da von diesen Wasserstoffatomen im Verlauf der Gärung nichts erhalten bleibt.

Bei dem Übergang von I nach II, bei der Spaltung der Hexosekette also, tritt an *C*-Atom 3 ein neues Wasserstoffatom auf, hierbei wäre also die Möglichkeit des Eintritts von einem *D*-Atom gegeben und wir wollen diesen Übergang daher als den ersten „wirksamen Schritt" bezeichnen. Allerdings wissen wir über den genauen Verlauf dieser Spaltung der Kohlenstoffkette zu wenig, um mit Sicherheit sagen zu können, dass hierbei ein Wassermolekül oder ein Wasserstoffion von aussen her in Reaktion tritt; es könnte sich vielleicht auch nur um eine Verschiebung des *H*-Atoms von *C*-Atom 4 nach

[1]) MEYERHOF, O., Erg. Enzymforsch. 4 (1935) 223.

C-Atom 3 handeln, und zwar um eine Verschiebung innerhalb der Molekülsphäre, so dass hier noch kein schwerer Wasserstoff in das Molekül eintritt. Wenn dagegen der erste Schritt „wirksam“ ist, erhält man zwei Moleküle Glycerinaldehydphosphorsäure, die nicht identisch sind, sondern sich dadurch unterscheiden, dass das eine am C-Atom 3 ein D-Atom trägt, während das andere dort nur leichten Wasserstoff besitzt.

Der zweite mit Sicherheit „wirksame“ Schritt ist der Übergang von V nach VI, der in schwerem Wasser zur Einführung von einem D-Atom in die spätere Methylgruppe des Alkohols führt und gleichzeitig den Aufbau dieser Gruppe beendet. Je nachdem, was bei dem ersten Schritt passiert ist, haben wir also bei der Gärung in schwerem Wasser in der Methylgruppe des Gärungsalkohols entweder 1 D-Atom oder im Durchschnitt $1^1/_2$ D-Atome zu erwarten.

Die Decarboxylierung der Brenztraubensäure zu Acetaldehyd und dessen Dismutation mit dem Phosphorsäureester des Glycerinaldehyds führt unabhängig von den Vorstellungen, die man sich über diese Übergänge machen kann, dazu, dass an dem hydroxyltragenden Kohlenstoffatom des Alkohols alle Wasserstoffatome schwer werden, da hierbei im Endeffekt ein Molekül Wasser aufgenommen wird. Das wäre also der dritte „wirksame Schritt“.

Legt man schliesslich ein anderes Gärungsschema zugrunde, so findet man meist die gleichen wirksamen Schritte wieder; so tritt beispielsweise im Gärungsschema von Nilsson[1]) der erste Schritt unverändert auf, obwohl dort etwas andere Bruchstücke des Hexosemoleküls angenommen werden. Beim zweiten Schritt allerdings, der nach Nilsson über die Zwischenstufen

$$\underbrace{CH_2 \cdot CHOH \cdot \overset{H}{C}}_{O}{-}OH \rightarrow CH_3 \cdot \underbrace{CH \cdot \overset{H}{C}}_{O}{\diagdown}OH$$

erfolgen soll, bleibt insofern abermals eine Unbestimmtheit, als man sich den Übergang des Viererringes in den Dreierring sowohl durch Verschiebung innerhalb des Bereiches der Molekularkräfte als auch durch vorübergehende Aufspaltung des Ringes mit Wasser denken kann. Allerdings besitzt der zweite Weg wohl die grössere Wahr-

---

[1]) v. Euler, A., Chemie der Enzyme. München 1934.

scheinlichkeit und in diesem Falle ist das Endergebnis der Gärung das gleiche wie nach dem MEYERHOFschen Schema.

Somit macht eine Betrachtung der heutigen Gärungsschemata den bei Gärung in schwerem Wasser gefundenen D-Einbau in das Alkoholmolekül verständlich.

Die Geschwindigkeit der alkoholischen Gärung von Saccharose und *d*-Glucose in Abhängigkeit vom D-Gehalt der Zuckerlösung.

a) Die Versuche.

Bei den Gärungsversuchen wurde die Gärungsgeschwindigkeit durch Auffangen der entwickelten Kohlensäure über Glycerin gemessen. Zu jedem Versuch mit D-haltigem Wasser wurden zwei Parallelversuche mit gewöhnlichem Wasser unter genau gleichen Bedingungen angesetzt und so die relativen Gärungsgeschwindigkeiten — bezogen auf die Geschwindigkeit in gewöhnlichem Wasser gleich Eins — ermittelt. Die Temperatur wurde während der Versuche konstant gehalten (im Thermostaten), da die Geschwindigkeitsverhältnisse temperaturabhängig sein konnten, falls es sich bei der Gärung in leichtem und schwerem Wasser um Reaktionen mit verschiedenen Temperaturkoeffizienten handelte. Die Temperaturabhängigkeit scheint aber nach unseren Ergebnissen bei beiden Reaktionen im wesentlichen die gleiche zu sein (siehe unten). In Tabelle 4 ist als Beispiel das Protokoll eines solchen Gärungsversuches auszugsweise wiedergegeben, die CO_2-Volumina sind darin auf Atmosphärendruck umgerechnet. Fig. 2 gibt die graphische Darstellung des Gärungsverlaufes bei einem anderen Versuch. Zur Auswertung beider sind einige Vorbemerkungen nötig.

Die Gärung beginnt mit einer gewissen Induktionsperiode, während der sich die Diffusions- und Reaktionsgleichgewichte einstellen und während der der „einleitende“ Gärungsmechanismus allmählich durch den „fortführenden“, den Mechanismus des stationären Gärungsverlaufes, abgelöst wird. Diese Anlaufszeit nimmt mit steigendem D-Gehalt der Zuckerlösung zu und ist bei 80 Molproz. D_2O schon etwa doppelt so lang wie in H_2O. Der Beginn der Gärung ist ferner deshalb zum Vergleich ungeeignet, weil die Ansätze (Zugabe der Hefe zur Zuckerlösung, Einsatz der Gefässe in den Thermostaten) nicht genau gleichzeitig, sondern nur hintereinander erfolgen konnten. Hierbei wurde die „schwere“ Probe immer zwischen die „leichten“ eingeschaltet.

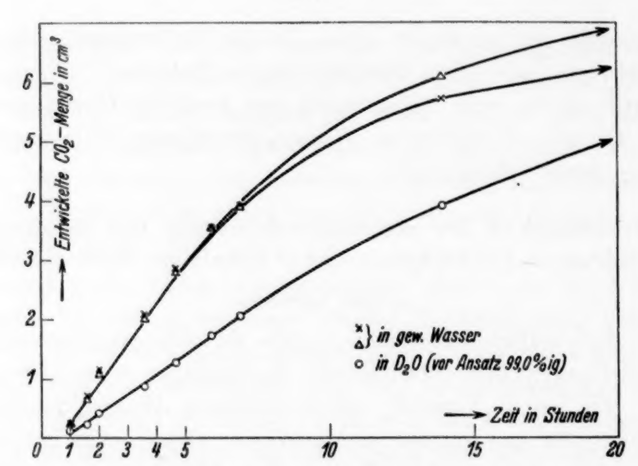


Fig. 2. Gärungsverlauf in H_2O und D_2O (25° C). 0·5 cm³ Wasser; 0·04 g *d*-Glucose; 0·03 g Bäckerhefe.

Tabelle 4. Zur Gärungsgeschwindigkeit in *D*-haltigem Wasser. Versuchsprotokoll. Ansatz: Je 0·5 cm³ Wasser; 150 mg Saccharose; 30 mg Bäckerhefe.

Zeit in Stunden	Entwickelte Kohlensäuremenge in cm³					K_{D_2O}/K_{H_2O}			
	I H_2O	II H_2O	Mittel aus I und II	III *D*-Gehalt des Ausgangswassers 33·6 Atom%	IV *D*-Gehalt des Ausgangswassers 73·0 Atom%	33·6% D_2O a)[1]	33·6% D_2O b)	73·0% D_2O a)	73·0% D_2O b)
1	1·17	1·04	1·105	0·84	0·56	(0·76)	—	(0·507)	—
1·5	2·12	2·08	2·10	1·67	1·36	0·834	(0·834)	0·804	0·804
2	2·99	2·96	2·975	2·48	1·98	0·925	(0·877)	0·708	0·759
2·5	3·84	3·86	3·85	3·40	2·68	1·05	0·933	0·800	0·772
3	4·66	4·68	4·67	4·24	3·37	1·025	0·954	0·841	0·789
3·5	5·30	5·49	5·395	4·89	3·93	0·897	0·944	0·773	0·786
4	5·96	6·14	6·05	5·52	4·44	0·962	0·947	0·778	0·785
4·5	(6·78?)	6·80	6·69	6·13	4·94	0·954	0·948	0·782	0·785
5	7·25	7·51	7·38	6·82	5·58	1·00	0·954	(0·928)	0·787
10·5	13·01	13·40	13·205	12·32	9·75	0·945	0·948	0·716	0·760
24	20·80	21·29	21·045	20·57	16·68	(1·053)	(0·99)	(0·884)	(0·808)
					Mittel	0·955	0·95	0·775	0·785

[1]) Das Geschwindigkeitsverhältnis wurde unter a) so berechnet, dass jeweils die von einer bis zur nächsten Messung entwickelten CO_2-Mengen ins Verhältnis gesetzt wurden, unter b) dagegen die gesamten seit der ersten nach 1 Stunde erfolgten Ablesung entwickelten CO_2-Mengen. Unter a) gehen daher die Ablesefehler sehr stark ein, unter b) dagegen nur bei den ersten Werten der Spalte.

Auf die Anlaufszeit folgt ein längeres Gebiet, in dem die entwickelte Kohlensäuremenge proportional der Zeit zunimmt, da bei den angewandten hohen Zuckerkonzentrationen (30 bzw. 8%) die Gärungsgeschwindigkeit zunächst nur von der Hefe-, also der Enzymmenge abhängt. Die Enzyme sind dauernd mit Zucker gesättigt, der Enzym-Zuckerkomplex steht im Gleichgewicht mit der Lösung und es kommt nur auf die Geschwindigkeit seines Zerfalles in Richtung der Gärungsreaktion an. Diese Geschwindigkeiten in H_2O und D_2O liessen sich also direkt vergleichen, und zwar sowohl graphisch, indem man die Neigungen der entsprechenden Kurvenstücke ins Verhältnis setzte, als auch indem man in der Tabelle das Verhältnis der in gleichen Zeitabschnitten entwickelten Kohlensäuremengen bildete und aus diesen Verhältnissen das Mittel nahm.

Im weiteren Verlauf der Gärung zeigt sich eine Abnahme der Geschwindigkeit, ein Abbiegen und Flacherwerden der Kurven, da einerseits die Wirksamkeit der Hefe durch den entstehenden Alkohol gehemmt wird, andererseits aber auch die Zuckerkonzentration wesentlich abnimmt. Da die Gärung in H_2O schneller erfolgt als in D_2O, tritt dort das Abbiegen der Kurven natürlich schon früher ein.

b) Die Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Gärungsversuche sind in Tabelle 5 mitgeteilt. Aus dem *D*-Gehalt des Wassers vor Ansatz des Versuches wurde der *D*-Gehalt während des Versuches berechnet: Der Austausch der Hydroxylgruppen des Zuckers mit dem Wasser[1]) bewirkt eine relative Verschlechterung des Wassers um 5·8%; die Verdünnung des Wassers durch den Wassergehalt der Hefe, der etwa 75% beträgt, ergibt eine abermalige Verschlechterung um 3·9%, neben welcher der Austausch von *H*-Atomen zwischen Hefe und Wasser[2]) vernachlässigt werden

[1]) Bonhoeffer, K. F. und Brown, G. W., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171. Moelwyn-Hughes, E. A., Klar, R. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 113. In einer Arbeit von B. W. Hamill und W. Freudenberg (J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1427) wird für den Austausch der Wasserstoffatome zwischen *HOD* und den Hydroxylgruppen in Kohlehydraten eine Gleichgewichtskonstante angegeben, die sehr erheblich von der für einfache statistische Verteilung berechneten abweicht. Legt man der Berechnung diese Konstante zugrunde, so beträgt die relative Verschlechterung des Wassers sogar 7·3%, da die *D*-Atome danach etwas bevorzugt an das Hydroxyl des Zuckers gehen. [2]) Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 378 und **174** (1935) 433.

kann; schliesslich lässt sich aus dem gefundenen Einbau von schwerem Wasserstoff in den Gärungsalkohol (siehe oben) abschätzen, dass durch die Vergärung von je 10% des vorhandenen Zuckers der D-Gehalt des Lösungswassers um weitere 0·6% herabgesetzt wird. Bei den Gärungsversuchen in etwa 20%igem Wasser wurde die Abnahme des D-Gehaltes direkt gemessen.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit vom D-Gehalt.

Vers. Nr.	Bemerkungen	D-Gehalt des Wassers in Atom %		Temperatur in °C	K_{D_2O}/K_{H_2O}
		vor Ansatz	während der Gärung		
	Saccharose 30% ige Lösung, 60 mg Hefe pro cm³ Wasser				
1		24·3	etwa 20	30·5	0·95 } 0·98
2		24·3	etwa 20	31·5	1·01 } 0·98
9		33·6	30	34·1	0·95
8		73·0	65	34·1	$0{\cdot}78_5$
5		84·5	76	34·1	0·70
6		88·0	79	34·1	0·60 } $0{\cdot}64_5$
7		88·0	79	34·1	0·69 } $0{\cdot}64_5$
	d-Glucose 8% ige Lösung, 36 bzw. 60 mg Hefe pro cm³ Wasser				
10		88·0	84	24·8	0·60
11		99·0	93	24·8	0·50

Aus den Versuchsdaten lässt sich durch Extrapolation auf die Gärungsgeschwindigkeit in reinem D_2O schliessen; für Saccharose (30%ige Lösung) ergibt sich so bei 34° C $K_{D_2O}/K_{H_2O} = 0{\cdot}50 \pm 0{\cdot}03$, für d-Glucose (8%ige Lösung) bei 25° C $K_{D_2O}/K_{H_2O} = 0{\cdot}46 \pm 0{\cdot}03$, wenn man die Genauigkeit dieser Angaben aus der Streuung der Messpunkte abschätzt.

Über die alkoholische Gärung in schwerem Wasser lag bisher nur eine Angabe von Pacsu[1]) vor; die Gärung sollte danach bei 60% D-Gehalt 1·6mal langsamer, in reinem D_2O (D-Gehalt nach Zugabe von Zucker und Hefe etwa 95%) sogar acht- bis neunmal langsamer

---

[1]) Pacsu, E., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 245.

erfolgen. Da unsere ersten Versuche bei höherer Zuckerkonzentration, höherer Temperatur und mit Saccharose an Stelle von *d*-Glucose ausgeführt worden waren, wurden zwei weitere Versuche unter möglichster Einhaltung der PACSUschen Bedingungen angestellt. Fig. 3, in der diese Versuche neben den anderen eingetragen sind, zeigt aber, dass die Einflüsse von Temperatur, Konzentration, sowie Inversion, die im Falle der Saccharose vorausgehen muss, nur unwesentlich sein können. PACSU, der, als er eine Gärprobe in schwerem Wasser mit gewöhnlichem Wasser verdünnte, dabei keine Erhöhung der Gärungsgeschwindigkeit feststellen konnte, meint daraus auf „eine irreversible, partiell destruktive Wirkung des schweren Wassers auf die Enzyme" schliessen zu müssen; nach unseren Ergebnissen möchten wir bei seinen Versuchen auch eine solche Wirkung annehmen, aber nicht dem Wasser selbst, sondern irgendwelchen darin vorhandenen Verunreinigungen zuschreiben. Da die Geschwindigkeiten bei den bisher daraufhin untersuchten Reaktionen, speziell den unter der Einwirkung von Enzymen verlaufenden, in H_2O und D_2O im allgemeinen nicht allzusehr verschieden sind[1]), ist damit die Sonderstellung, die der Gärung zuzukommen schien, aufgehoben, um so mehr, da auch für eine spezifisch vergiftende Wirkung des schweren Wassers keine sonstigen Anzeichen vorliegen.

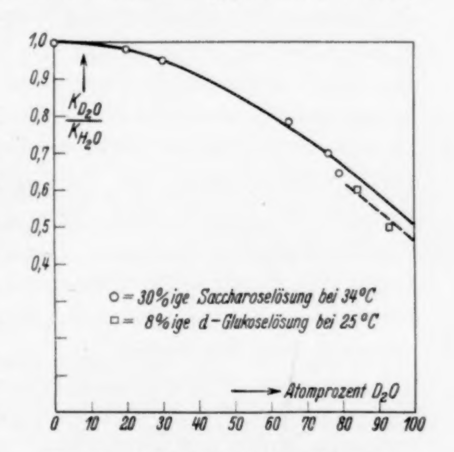


Fig. 3. Abhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit vom *D*-Gehalt.

Auffallend ist die starke Abweichung von der Linearität bei der in Fig. 3 gezeichneten Kurve, die die Abhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit vom *D*-Gehalt wiedergibt. Zur Erklärung wird man berücksichtigen müssen, dass bei mittleren Konzentrationen in dem Wasser drei Molekülsorten vorliegen: H_2O-, HDO- und D_2O-Moleküle. Es sind zwei extreme Möglichkeiten denkbar. Entweder reagiert das Wassermolekül als solches im Gärungsverlauf mit dem Zucker

[1]) Z. B. STEACIE, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 6. RIDEAL, E. K., HUGHES, E. D., YUDKIN, J. und KEMP, B. C. L., J. chem. Soc. London **1934**, 1105. SALZER, F. und BONHOEFFER, K. F., Z. physik. Chem. erscheint demnächst.

bzw. seinen Spaltstücken; man müsste dann streng genommen drei Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden: K_{H_2O}, K_{HDO} und K_{D_2O}, und die resultierende Geschwindigkeit wäre

$$K = (H_2O)\, K_{H_2O} + (HDO)\, K_{HDO} + (D_2O)\, K_{D_2O},$$

wobei die Konzentrationen (H_2O) usw. durch das Gleichgewicht $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2\, HDO$ mit der Gleichgewichtskonstanten[1] $K_{25°C} = \frac{(H_2O)(D_2O)}{(HDO)^2} = 3{\cdot}26$ bestimmt sind; um den experimentell gefundenen Kurvenverlauf wiederzugeben, müsste man dann K_{H_2O} und K_{HDO} nahezu gleich ansetzen. Oder es reagieren bei der Gärung im wesentlichen die Ionen des Wassers. Aus der wesentlich geringeren elektrolytischen Dissoziation des schweren Wassers gegenüber dem leichten[2], wie aus der theoretischen Betrachtung der Nullpunktsenergien folgt, dass ein HDO-Molekül bevorzugt in $H^+ + OD^-$ dissoziieren wird. Die bei höherem D-Gehalt stärker werdende Konzentrationsabhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit würde so interpretiert eine Wasserstoffionenkatalyse bzw. Wasserstoffionenreaktion im Gärungsverlauf anzeigen. Die Richtung des Einbaueffektes von D in die CH_3-Gruppe des Gärungsalkohols, d. h. die relative Abnahme dieses Einbaues bei geringerem D-Gehalt des Wassers fände dadurch ebenfalls ihre Erklärung.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Gärungsgeschwindigkeit zeigt an, dass D_2O bei der alkoholischen Gärung etwa zweimal langsamer reagiert als H_2O; aus dem Einbau von D in die Methylgruppe des Gärungsalkohols ergibt sich, dass D_2O zweimal seltener eingebaut wird. Obwohl die ungefähre Gleichheit dieser beobachteten Effekte es nahelegen könnte, nach einer gemeinsamen Ursache für sie zu suchen, zeigt doch eine nähere Überlegung, dass sie nicht notwendig direkt miteinander verknüpft zu sein brauchen.

Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer bin ich für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet. Ferner sei der „Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes“ auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung durch Gewährung eines Stipendiums gedankt.

---

[1]) Topley, B. und Eyring, H., J. chem. Physics **2** (1934) 217. [2]) Abel, E., Bratu, E. und Redlich, O., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 153 und **173** (1935) 353.

Leipzig, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen siedender Flüssigkeit und entstehendem Dampf durch thermische Analyse.

Von

Lothar Meyer.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 35.)

Die Methode der thermischen Analyse wird auf die Untersuchung der Gleichgewichte zwischen siedender Flüssigkeit und entstehendem Dampf, deren Kenntnis für die Verfolgung von Rektifikationsvorgängen erforderlich ist, übertragen. In einem mit einem Platin-Widerstandsthermometer versehenen Messgefäss geringer Wärmekapazität werden die durch den Beginn der Kondensation bei der Abkühlung eines Gasgemisches bzw. durch Beginn des Siedens bei der Erwärmung eines unterkühlten Kondensats bedingten Neigungsänderungen der Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurven ermittelt. Die an einem Mehrstoffsystem bei verschiedenem Mischungsverhältnis der Komponenten gefundenen Punkte des Kondensationsbeginns ergeben den Dampfast, diejenigen des Siedebeginns den Flüssigkeitsast des Siedediagramms.

1. Problemstellung.

Für die rechnerische Erfassung von Rektifikationsvorgängen benötigt man die Kenntnis der Gleichgewichte zwischen siedender Flüssigkeit und entstehendem Dampf, d. h. man muss wissen, welche Zusammensetzung der mit einer Flüssigkeit bestimmter Zusammensetzung bei gegebener Temperatur und Druck im Gleichgewicht stehende Dampf besitzt[1]). Derartige Gleichgewichtskurven für bei 1 Atm. Druck siedende Sauerstoff-Stickstoff-Gemische sind beispielsweise in Fig. 1 dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Zusammensetzung in Molprozenten, auf der Ordinate die Temperatur aufgetragen. Die obere Kurve I gibt die Zusammensetzung des bei der Temperatur T entwickelten Dampfes, die untere (II) diejenige der siedenden Flüssigkeit an. Die Messung derartiger Siedegleichgewichte erfolgt meist in der Weise, dass man die Zusammensetzung der gasförmigen und der flüssigen Phase eines Gemisches bei bestimmten Temperaturen feststellt. Hierfür ist sehr sorgfältiger Temperatur-

---

[1]) Vgl. Hausen, H., „Materialtrennung durch Destillation und Rektifikation" in Eucken-Jakob, „Der Chemie-Ingenieur", Bd. I, 3, S. 70ff.

ausgleich, eine grosse Anzahl von Analysen und ausserdem eine relativ grosse Gasmenge erforderlich, um durch die Entnahme der Analysenmenge aus Flüssigkeit und Dampf das Gleichgewicht nicht zu stören.

Für die Untersuchung der Gleichgewichte flüssig | fest ist besonders in der Metallographie die thermische Analyse mit grossem Erfolg ver-

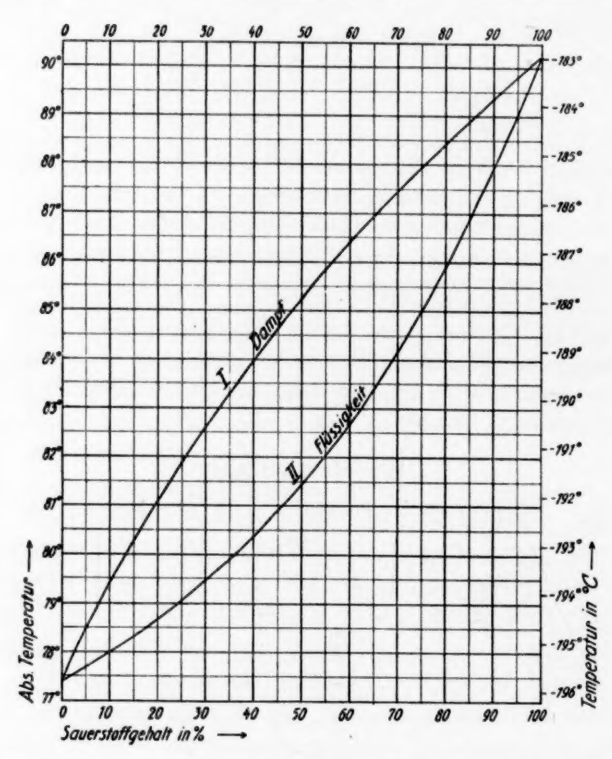


Fig. 1. Gleichgewicht von bei 1 ata siedenden Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen mit den entstehenden Dämpfen.

wendet worden; hierbei nimmt man an einem Gemisch bekannter Zusammensetzung eine Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurve auf, welche bei Temperaturen, bei denen Phasenumwandlungen in dem Gemisch auftreten, Knickpunkte aufweist. Es wurde versucht, diese einfache Methode auf die Untersuchung der Gleichgewichte flüssig | gasförmig zu übertragen, und als Mikromethode zur Bestimmung von Siedegleichgewichten auszubauen.

2. Theoretische Voraussetzungen.

Wenn man ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung abkühlt, so bewegt man sich auf einer Vertikalen der Fig. 1, und es tritt beim Kondensationsbeginn (Taupunkt) ein Wärmeeffekt auf, der sich in einem Knick der Temperatur-Zeit-Kurve bemerkbar machen muss. Ebenso muss ein Knick in der Temperatur-Zeit-Kurve eintreten, wenn man eine Flüssigkeit soweit erwärmt, dass sie zu sieden beginnt. Die Punkte des Kondensationsbeginns verschiedener Gemische ergeben den Dampfast, die Punkte des Siedebeginns den Flüssigkeitsast des Siedediagrammes.

Bei der Konstruktion der Apparatur musste berücksichtigt werden, dass das Wärmeleitvermögen von Gasen im Gegensatz zu Metallen sehr gering ist, und dass die Wärmeeffekte bei Kondensation und Verdampfung niedrig-siedender Gase pro Volumeneinheit wesentlich kleiner als die bisher bei der thermischen Analyse ausschlaggebenden Erstarrungswärmen sind. Um den bei einer Phasenänderung auftretenden Knick der Temperatur-Zeit-Kurve genügend sicher feststellen zu können, müssen daher folgende Bedingungen eingehalten werden:

1. Die Wärmekapazität des Messgefässes darf nicht wesentlich grösser als die bei der Kondensation bzw. Verdampfung zwischen zwei Messpunkten auftretenden Wärmeeffekte sein. Wenn in dem Analysenapparat in der Minute 5 cm³ Gas kondensieren bzw. verdampfen, werden z. B. für Stickstoff bei einer Verdampfungswärme von 55 kcal/m³ $\sim$ 0·25 cal pro Minute frei, so dass also die Wärmekapazität des Apparates 0·25 cal/Grad nicht übersteigen darf. Hieraus ergibt sich bei einer spezifischen Wärme von Kupfer, Messing usw. von etwa 0·07 ein Höchstgewicht von 3 bis 4 g.

2. Die Phasenumwandlungen müssen unmittelbar am Thermometer erfolgen, so dass das schlechte Wärmeleitvermögen keinen Einfluss auf das Messergebnis hat.

3. Während Verdampfung bzw. Kondensation dürfen praktisch keine Druckänderungen auftreten, da Kondensationsbeginn und Siedebeginn stark druckabhängig sind.

3. Apparatur.

Der Messapparat ist in Fig. 2 dargestellt[1]). Das Messgefäss *1* besteht aus einem etwa 1 cm langen zylindrischen Kupfergefäss von

[1]) Sie wurde im Anschluss an die für die Messung der spezifischen Wärme von Gasen bei tiefen Temperaturen bekannten Apparaturen (vgl. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII, 1; Eucken, A., Energie und Wärmeinhalt, S. 124ff.) entwickelt.

etwa 1 cm Durchmesser und einer Wandstärke von 0·3 mm. In den Deckel münden zwei Neusilberkapillaren *6* und *7*, die zur Zuleitung der zu untersuchenden Gase und zur Ausspülung des Apparates dienen. In das Kupfergefäss ist eine 0·01 mm starke Messinghülse *2* dicht eingesetzt, auf der ein Platinwiderstandsthermometer *3* aufgewickelt ist, dessen Zuführungsdrähte durch die eine der beiden Neusilberkapillaren hinausgeführt sind. Der Zwischenraum zwischen Thermometer und Gefässwand ist mit sorgfältig getrocknetem Kutschenlack ausgefüllt. Auf Deckel und Boden des Gefässes sind wärmeisolierende Korken *5* und *5'* aufgeklebt, damit die Abkühlung an diesen Stellen vermindert wird und das Thermometer bei der Abkühlung der kälteste mit dem Gas in Berührung befindliche Punkt ist, an dem mit Sicherheit die erste Kondensation stattfindet. Die Aussenwand des Gefässes trägt eine Heizwicklung *4* aus Konstantandraht. Das Messgefäss befindet sich in einem oben durch einen Schliff *9* abgeschlossenen Gaszylinder *8*, in dem es durch Stützen *10* zentrisch gehalten wird. Der Glaszylinder taucht in das Kühlbad.

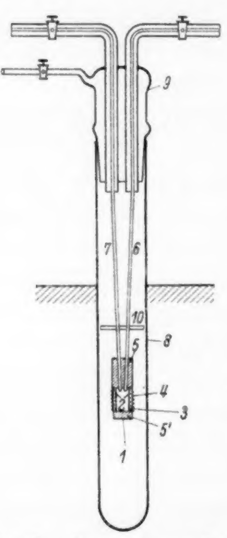


Fig. 2. Apparat zur Aufnahme von Abkühlungskurven an Gasgemischen bzw. von Erwärmungskurven an kondensierten Gemischen.

4. Durchführung einer Messung.

Die gesamte Apparatur ist in Fig. 3 dargestellt. 300 bis 400 cm³ des zu untersuchenden Gemisches werden gasförmig in die Bürette *B* eingefüllt, welche zweckmässig oben und unten in ein Rohr ausläuft. Der Flüssigkeitsstand wird in dem oberen bzw. unteren verengten Rohr so eingestellt, dass unabhängig von den Temperaturablesungen Beginn von Kondensation oder Verdampfung infolge der hiermit verbundenen Volumenänderung durch das Ansteigen bzw. Sinken des Meniscus in den engen Röhren erkannt wird[1]). Die Bürette ist über dem Hahn H_1 mit der einen zum Messgefäss *A* führenden Neusilber-

[1]) Den gleichen Zweck erreicht man durch Einschalten eines doppelseitig wirkenden Blasenzählers zwischen Bürette und Messapparat.

kapillare verbunden, an das mittels der zweiten Neusilberkapillare das Manometer *M* angeschlossen ist.

Der Knick in der Abkühlungskurve bei Phasenänderungen ist am schärfsten ausgeprägt, wenn man eine bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeit durch grosse Temperaturdifferenzen und grossen Wärmewiderstand zwischen Messgefäss und Kühlbad einstellt, da dann die Abkühlungskurve vor der Phasenumwandlung wenig gekrümmt ist und die durch eine Kondensation auftretenden Wärmeeffekte sich am stärksten bemerkbar machen. Praktisch soll die

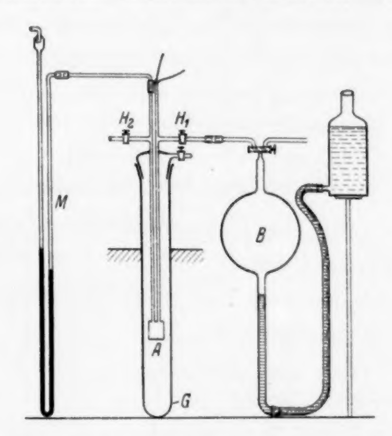


Fig. 3. Gesamtansicht der Apparatur zur Untersuchung von Siedegleichgewichten mittels thermischer Analyse.

Kühlbadtemperatur mindestens 10° unter der Kondensationstemperatur liegen. Durch Gaszusammensetzung bzw. Gasdruck im Glasgefäss *G* wird (falls man alle halbe Minuten abliest) eine Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 5° pro Minute eingestellt.

Die Aufnahme einer Erwärmungskurve zwecks Bestimmung des Siedebeginns wird folgendermassen durchgeführt: Das Gefäss wird durch Kondensation von 300 bis 400 cm³ Gas etwa zur Hälfte mit verflüssigtem Gemisch (0·3 bis 0·4 cm³) gefüllt, der Hahn H_1 geschlossen und hierauf die Flüssigkeit mindestens 3° bis 4° unter den Siedebeginn unterkühlt, wodurch das Manometer *M* einen entsprechenden Unterdruck zeigt. Hierauf wird entweder durch die Heizwicklung ein Strom geschickt, der eine Erwärmung des Messgefässes um 2° bis 3° pro Minute verursacht, oder das Messgefäss in ein Erwärmungsbad eingeführt, dessen Temperatur 10° bis 20° über

der Temperatur der Phasenänderung liegt. Man kann den Siedebeginn allein schon dadurch bestimmen, dass man die Temperatur feststellt, bei der der durch die Erwärmung ansteigende Druck den Messdruck erreicht hat. In diesem Augenblick muss der Hahn 1 zwischen Messgefäss und Gasbürette geöffnet werden, damit die beim Sieden entstehenden Dämpfe bei praktisch konstantem Druck abströmen können.

Der Widerstand des Platinwiderstandsthermometers wird in der üblichen Brückenanordnung gemessen[1]). Um ihn zu bestimmten Zeitpunkten sicher ermitteln zu können, werden die Vergleichswiderstände der Brücke nur um bestimmte Beträge verändert und dazwischenliegende Widerstandswerte aus den vorher geeichten Ausschlägen des Galvanometers berechnet.

5. Auswertung der Ergebnisse.

Bei der Auswertung insbesondere von Abkühlungskurven ist folgendes zu berücksichtigen:

Wenn z. B. Luft bei 1·05 ata abgekühlt wird, besitzt der erste sich bei 81·8° kondensierende Tropfen einen Sauerstoffgehalt von über 50%. Schon nach geringer weiterer Kondensation sinkt der Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit, bis er auf den der Totalkondensation entsprechenden Wert von 21% absinkt, was eine Erniedrigung der Kondensationstemperatur bis zu 78·8° bedingen kann. Infolgedessen ist für den Kondensationsbeginn nicht diejenige Temperatur massgebend, bei der eine neue Neigung der Abkühlungskurve sich ausgebildet hat, sondern diejenige, bei der die erste Abweichung von der ursprünglichen Neigung eintritt. Dieser Punkt lässt sich scharf graphisch ermitteln, wenn man den Logarithmus der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Messapparat und Kühlbad gegen die Zeit aufträgt[2]). Die Abkühlungskurve vor der Phasenumwandlung ist dann nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz eine Gerade, und der Punkt, in dem die Kurve von dieser Geraden abweicht, lässt sich sehr genau feststellen.

---

[1]) Man kann auch an Stelle der Brücke ein empfindliches Kreuzspulinstrument verwenden. [2]) Bei der Aufnahme von Abkühlungskurven an Metallschmelzen dürfte bei der Abkühlung in Luft mit genügender Genauigkeit der Logarithmus der Celsiustemperatur an Stelle des Logarithmus der Temperaturdifferenz zu verwenden sein.

Eine an Luft bei einem Druck von 1·05 at aufgenommene Abkühlungskurve ist in Fig. 4 A eingetragen. Fig. 4 B zeigt für die gleichen Messwerte die Kurve: Logarithmus der Temperaturdifferenz zwischen Messapparat und Kühlbad (siedender Stickstoff) gegen die Zeit. Man ersieht, dass der Knickpunkt der Abkühlungskurve sich in der logarithmischen Darstellung mit voller Sicherheit angeben lässt, während seine Ermittlung aus der Abkühlungskurve A mit einer gewissen Unsicherheit belastet ist.

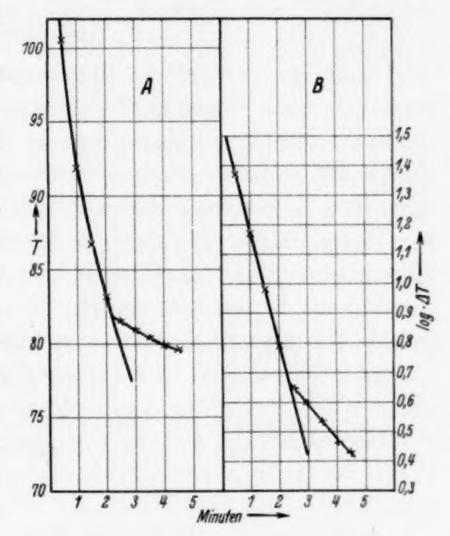


Fig. 4. Abkühlungskurve von Luft bei 775 mm *Hg*.

Eine gute Kontrolle des Temperaturpunktes, bei dem die Kondensation einsetzt, bietet die Beobachtung des Meniscus der Sperrflüssigkeit in der Bürette, der bei Kondensationsbeginn stark ansteigt, bzw. man beobachtet am Blasenzähler den Beginn des Einströmens von Gas in den Messapparat.

Die Erwärmungskurve weist beim Siedebeginn einen Knick auf, der dem beim Kondensationsbeginn entspricht und der sich wieder am schärfsten aus einer logarithmischen Darstellung entnehmen lässt.

6. Prüfung der Anordnung.

Der beschriebene Apparat wurde an verschiedenen Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen geprüft. Irgendwelche Störungen durch Unterkühlung bzw. Überhitzung sind nicht beobachtet worden. Der Siedepunkt des reinen Sauerstoffes wurde zur Eichung des Thermometers benutzt. Als Siedepunkt des reinen Stickstoffes wurde bei 1·05 ata (775 mm *Hg*) 77·6±0·05° ermittelt. Ferner wurden Luft und ein Gemisch mit 57% O_2 untersucht. In der nachfolgenden Tabelle sind die gefundenen Werte für Siedebeginn und Kondensationsbeginn im Vergleich zu denen von Dodge und Dunbar[1]) eingetragen.

[1]) Dodge, B. F. und Dunbar, A. K., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 591.

O_2 in Proz.	Siedebeginn gefunden	Siedebeginn D. u. D.	Kondensationsbeginn gefunden	Kondensationsbeginn D. u. D.
21	78·8 ± 0·15	78·8	81·8 ± 0·15	81·8
57	82·6 ± 0·15	82·5	86·6 ± 0·15	86·7

7. Fehlerdiskussion.

Eine Kontrolle, ob die Messungen gefälscht sind, weil das Thermometer in dem Temperaturgefälle zwischen Kühlbad und kondensierender Flüssigkeit liegt, besteht darin, dass man den Siedepunkt einer einheitlichen Substanz durch Aufnahme einer Abkühlungskurve und einer Erwärmungskurve ermittelt. Für Sauerstoff und Stickstoff wurde bei Abkühlung und Erwärmung ein um 0·1° verschiedener Siedepunkt gefunden, so dass unter den vorliegenden Bedingungen der bei der Kondensation bzw. Erwärmung durch das Temperaturgefälle auftretende Messfehler ±0·05° nicht übersteigen dürfte[1]).

Die Genauigkeit der Messung des Taupunktes von Gemischen hängt weniger von der Genauigkeit der Temperaturmessung ab, als von der Sicherheit, mit der man den Knickpunkt in der Abkühlungskurve feststellen kann. Hier dürfte beim Mittelwert von zwei Bestimmungen ein Fehler von ±0·15° anzunehmen sein, was bei einer Siededifferenz von 13° wie bei Luft einen Fehler in der Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von ±1% ausmacht.

8. Anwendungsmöglichkeiten des Apparates.

Der Apparat ist zur Bestimmung von Kondensationsbeginn und Siedebeginn an Zwei- oder Mehrstoffsystemen bei beliebigem Druck geeignet. Ein besonderer Vorteil ist, dass nicht bestimmte, sorgfältig konstant zu haltende Temperaturbäder notwendig sind, sondern im allgemeinen, zum mindesten für orientierende Messungen ein beliebiges auf einige Grade konstantes Kühlbad verwendet werden kann. Die zur Messung erforderliche Gasmenge beträgt 200 bis 500 cm³. Der Messdruck lässt sich mit Hilfe des Niveaugefässes der Bürette *B* beliebig regulieren. Für Drucke über 2 ata ist es zweckmässig, an Stelle einer Glasbürette ein Vorratsgefäss aus Metall zu

[1]) Es muss hierbei berücksichtigt werden, dass infolge des Strömungswiderstandes in den Verbindungsleitungen zwischen Bürette und Messgefäss das Sieden bei etwas höherem Druck stattfindet als das Kondensieren, was neben dem Temperaturgefälle eine geringe Differenz der Siedetemperaturen bei Abkühlung und Erwärmung bedingt.

verwenden und das *Hg*-Manometer *M* durch ein Metallmanometer zu ersetzen.

Man kann ferner den Gehalt an kondensierbaren Bestandteilen in Gasgemischen wie z. B. den Feuchtigkeitsgehalt von Luft oder den Benzolgehalt von Koksofengas durch Messung des Taupunktes in der Apparatur bestimmen. Die Apparatur lässt sich auch bei Einstoffsystemen schliesslich zur schnellen Bestimmung von Umwandlungspunkten und zur Aufnahme von Dampfdruckkurven verwenden. Bei der Aufnahme von Dampfdruckkurven braucht dann, da das Thermometer in unmittelbarer Berührung mit der Flüssigkeit steht, nicht auf derart sorgfältige Temperaturkonstanz wie sonst geachtet zu werden. Vielmehr ist es möglich, bei einem langsamen Temperaturgang (z. B. 1°/Minute) in bestimmten Zeitpunkten gleichzeitig die Temperatur zu messen und am Manometer den Druck abzulesen, was, wie bei Sauerstoff festgestellt wurde, bis auf wenige Millimeter richtige Dampfdrucke ergibt.

Höllriegelskreuth b. München, Laboratorium der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.G.

Untersuchungen über die Niederschlagsstrukturen. I.

Der Einfluss von H-, Li-, Na- und K-Ionen auf die Peptisierbarkeit von Sekundärteilchen der $BaSO_4$-Fällungen.

Von

Božo Težak.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 35.)

Für die Untersuchung der Eigenschaften der Niederschlagsstrukturen von $BaSO_4$-Fällungen wurde die fraktionierte Peptisation benutzt. Als dispersoidanalytische Methode wurde das tyndallometrische DQ-Verfahren angewandt. Der Zusammenhang zwischen DQ_T-Werten und Teilchenradien von $BaSO_4$-Systemen wurde mittels der ultramikroskopischen Auszählungsmethode bestimmt. Die Niederschläge, welche unter sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, zeigen eine ausgesprochene Abhängigkeit der Peptisierbarkeit vom Kation der Sulfatkomponente. Es wurde festgestellt, dass die Reihenfolge der Peptisierbarkeit von $BaSO_4$-Fällungen mit der lyotropen Reihe: $Li^+ > Na^+ > K^+$ übereinstimmt. Unter anderem wurde konstatiert, dass verschiedene Fraktionen von peptisierten Systemen grosse Ladungsunterschiede zeigen. Die beobachteten Erscheinungen können wir mit den Eigenschaften der Adsorptionsschichten (Hydratation u. a.) auf den Oberflächen der Primärteilchen erklären.

Es ist eine allgemeine Erscheinung bei Fällungen der schwerlöslichen Stoffe, dass die Vergrösserung der Konzentration der Reaktionskomponenten die Zahl von Fällungszentren vergrössert. Damit parallel geht die Kristallform der Sekundärteilchen in typisch sphärolithische Aggregatstruktur über. Odén[1]) hat gezeigt, dass auch aus verdünnten Lösungen (bis 0·002 norm.) gefällten $BaSO_4$-Niederschläge eine Sekundärstruktur besitzen. Diese Sekundäraggregate sind aus Primärteilchen von verschiedenen Teilchenradien zusammengesetzt. Die Adsorptionsschichten von kristallfremden Ionen müssen wir auf den Oberflächen der Primärteilchen annehmen. Die Untersuchung der Bildung dieser Adsorptionsschichten sowie die Erforschung ihrer Eigenschaften muss somit in engster Beziehung zu Okklusionserscheinungen stehen. In den Arbeiten dieser Reihe wird versucht, die Mannigfaltigkeit der Niederschlagseigenschaften sowie der Okklusionsphänomene aus dem Zusammenhang zwischen Fällungsbedingungen und Niederschlagsstrukturen zu erklären.

---

[1]) Odén, S., Ark. Kem. Mineral. Geol. 7 (1920) 26.

Dispersoidanalytisches Verfahren.

Für die Dispersoidanalyse wurde eine optische Messmethode benutzt, welche in den letzten Jahren durch dieArbeiten von TEORELL[1]) veranlasst wurde. Analog zu dem TEORELLschen absorbometrischen Dispersitätsquotienten haben wir auch bei Bestimmungen der Intensität des TYNDALL-Lichtes einen linearen Zusammenhang zwischen dem Dispersitätsgrad und dem Quotienten der tyndallometrischen Werte in verschiedenen Farbenpaaren. Zur Unterscheidung der tyndallometrischen Dispersitätsquotienten vom absorbometrischen

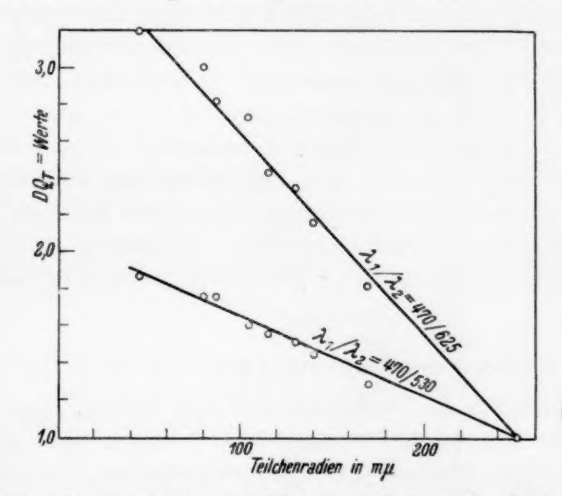


Fig. 1. Zusammenhang zwischen DQ_T-Werten und ultramikroskopisch ermittelten Teilchenradien von $BaSO_4$-Systemen.

wurden die erstgenannten mit dem Index T als DQ_T bezeichnet.

Den Zusammenhang zwischen DQ_T-Werten und $BaSO_4$-Systemen von verschiedener Dispersität gibt Fig. 1. Die Abszissen geben die ultramikroskopisch ermittelten Teilchenradien von verschiedenen $BaSO_4$-Systemen, während die entsprechenden DQ_T-Werte als Ordinaten bezeichnet sind.

Für die Messungen des TYNDALL-Lichtes wurde der Zeisssche Trübungsmesser mit dem PULFRICHschen Photometer benutzt. Die Intensität des TYNDALL-Lichtes der einzelnen Systeme wurde unter Benutzung der Zeissschen L-Filter, deren optische „Schwerpunkte“

[1]) TEORELL, T., Kolloid-Z. **54** (1931) 58. Siehe auch die kürzlich erschienenen Arbeiten von TEŽAK, B., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) und Kolloid-Z. **74** (1936).

bei $\lambda = 470$, $\lambda = 530$ und $\lambda = 625$ mμ lagen, bestimmt, und zwar meist unter Verwendung einer Planküvette von 2·58 mm Schichtdicke.

Die ultramikroskopischen Dispersitätsbestimmungen wurden durch Auszählungen nach der ZSIGMONDYschen Methode in einem Leitzschen Spaltultramikroskop ausgeführt. Für jede ultramikroskopische Dispersitätsbestimmung wurden mehr als 150 einzelne Auszählungen gemacht. Die untersuchten $BaSO_4$-Systeme wurden durch fraktionierte Peptisation der verschiedenen $BaSO_4$-Fällungen und entsprechender Verdünnung gewonnen.

Fig. 1 gibt uns die DQ_T-Werte für die Farbenpaare: 470/625 und 470/530. Wie ersichtlich, gibt der Zusammenhang zwischen DQ_T-Werten und Teilchenradien eine gerade Linie. Die Übereinstimmung ist, unter Berücksichtigung der Genauigkeit der ultramikroskopischen Methode, sowie der anderen Störungsfaktoren sehr gut. Wir können also mit dem DQ_T-Verfahren sehr schnell und ziemlich genau die Dispersoidanalyse von weissen dispersen Systemen mit Teilchenradien zwischen 40 bis 250 mμ ausführen. Dieser Bereich umfasst, wie unten gezeigt wird, die Primärteilchen bei den meisten Fällungen.

Peptisationsversuche mit Fällungen des Systems $H_2SO_4 - BaCl_2$.

Zuerst habe ich die Peptisierbarkeit von $BaSO_4$-Fällungen untersucht, welche aus Reaktionskomponenten von grossen Konzentrationen gewonnen wurden. Die Konzentrationen von $BaCl_2$- und H_2SO_4-Lösungen waren immer konstant, nur variierte ich die Volumina der $BaCl_2$-Komponente. Zu den 5, 10, 15 oder 20 cm³ von 2 norm. $BaCl_2$-Lösung wurde je 5 cm³ von 1·0 norm. H_2SO_4 gegeben. 2 Minuten nach der Mischung der Reaktionskomponenten wurden alle Systeme auf 60 cm³ mit Wasser aufgefüllt. 3 Minuten nachher wurden sie 3 Minuten zentrifugiert (in der Laboratoriumszentrifuge mit 3000 Umdrehungen pro Minute). Die nach der Zentrifugierung überstehende trübe Flüssigkeit wurde abgegossen und nephelometrisch untersucht (diese Systeme sind bezeichnet mit I). Zu dem Niederschlag wurde 60 cm³ frisches Wasser gegeben, und nach gutem Durchmischen nochmals 3 Minuten zentrifugiert. Diese trüben Lösungen geben uns die Systeme, welche mit II bezeichnet sind. Nach einer Wiederholung der ganzen Prozedur wurden die Systeme, welche die Bezeichnung III tragen, gewonnen. Die Resultate der nephelometrischen Untersuchung sind in Tabelle 1 (Nr. 1 bis 4) wiedergegeben.

Weitere zweimal vier Systeme von $BaSO_4$ wurden auf gleiche Weise wie die vorherigen hergestellt, nur waren die Konzentrationen der $BaCl_2$-Lösung 1·0 norm. (Nr. 5 bis 8) bzw. 0·5 norm. (Nr. 9 bis 12).

Unsere Resultate zeigen, dass eine Vergrösserung des Überschusses der *Ba*-Ionen eine Verkleinerung der Primärteilchen bedingt. Die Peptisierbarkeit steht auch in engster Beziehung zum Überschuss am fällenden Ion. Bei äquivalenten Mengen von 0·5 norm. $BaCl_2$ und 1·0 norm. H_2SO_4 (Nr. 9) haben wir ein ausgeprägtes Minimum der Peptisierbarkeit.

Tabelle 1.

Nr.	Reaktionslösungen		Relative Trübungen			Mittlere Teilchenradien in $m\mu$		
	cm³	cm³	I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.	I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.
	2 norm. $BaCl_2$	1 norm. H_2SO_4						
1	5	5	4300	970	453	102	100	107
2	10	5	3200	533	293	75	83	98
3	15	5	2600	533	240	55	83	100
4	20	5	3000	833	350	47	65	101
	1 norm. $BaCl_2$	1 norm. H_2SO_4						
5	5	5	10·2	2450	817	103	148	117
6	10	5	7100	3150	733	92	134	105
7	15	5	6100	1350	400	60	107	145
8	20	5	5400	2000	417	60	83	133
	0·5 norm. $BaCl_2$	1 norm. H_2SO_4						
9	10	5	0	2	3	—	—	—
10	15	5	2700	2680	1350	117	112	138
11	20	5	6500	2390	1000	103	107	130
12	30	5	5800	2180	1000	85	88	132

Bei direkter Beobachtung der kataphoretischen Bewegung der Primärteilchen im Spaltultramikroskop (Kataphoreseküvette von Leitz-Wetzlar) wurde konstatiert, dass die elektrische Ladung nach der ersten Zentrifugierung positiv ist, während die zweite und dritte Peptisationsfraktion sowohl negative wie positive Teilchen enthalten. Bei kürzerer Zeit der Zentrifugierung vergrössert sich die Zahl der negativen Teilchen in den entsprechenden Fraktionen schnell, so dass wir nach einer dritten Zentrifugierung von nur 1 Minute Systeme haben, bei welchen fast alle Teilchen eine ausgesprochene negative Ladung zeigen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass diese Ladung von adsorbierten Sulfationen herrührt. Als Gegenionen können wir hier nur die Kationen der ursprünglichen Sulfatkomponenten haben.

Peptisation bei verschiedenen gitterfremden Kationen.

Für die systematische Untersuchung der Peptisation wurden gleiche Volumina von $BaCl_2$- und SO_4^{2-}-Lösungen genommen, bei welchen immer die ersteren zweimal grössere Konzentration hatten als die letzteren. Die eigentliche Fällung geschah in der Weise, dass immer die $BaCl_2$-Lösung zu der SO_4^{2-}-Lösung zugesetzt wurde, und zwar in einem Guss, unter gleichzeitiger Rührung der Reaktionsmischung. Die Zeit des Zufliessens war zwischen 3 bis 10 Sekunden, je nach dem Volumen der zugesetzten Lösung. Die Reaktionssysteme wurden nach der Mischung der Komponenten etwa 30 Sekunden gerührt und 20 Stunden stehen gelassen. Die klaren Lösungen wurden dann verworfen. Die Niederschläge mit etwa 30 cm³ Mutterlauge wurden in die Zentrifugentube von 60 cm³ Inhalt gegeben und auf 60 cm³ mit Wasser aufgefüllt. Für die Zentrifugierung wurde die Laboratoriumszentrifuge mit elektrischem Betrieb verwendet. Die Zeit der Zentrifugierung wurde immer vom Moment der Ein- bis zum Moment der Ausschaltung berechnet. Die Umdrehungszahl war 20 Sekunden nach dem Einschalten etwa 3000 pro Minute; die Maximalzahl betrug 3400. Die Zentrifugierung dauerte hier, sowie bei folgenden Untersuchungsreihen, immer 1 Minute. Dann wurde die über dem Niederschlag stehende trübe Lösung, wie früher, abgegossen und nephelometrisch untersucht. Zum Niederschlag wurde 60 cm³ destilliertes Wasser gegeben, gut durchgemischt, 5 Minuten stehen gelassen und wieder 1 Minute zentrifugiert. Alle diese Operationen wurden noch einmal durchgeführt. Die so gewonnenen trüben Lösungen wurden als erste, zweite und dritte Peptisationsfraktion bezeichnet.

Die Fällungen wurden in der oben geschilderten Weise mit H_2-, Li_2-, Na_2- und K_2SO_4 durchgeführt. Die Trübungsmessungen wurden in drei Spektralbereichen mit L-Filtra ausgeführt. Die mit Figuren bzw. Tabellen gegebenen relativen Trübungen beziehen sich auf das Tyndall-Licht, welches unter Benutzung des grünen Lichtfilters beobachtet wurde. Bei folgenden Figuren sind die Konzentrationen der Sulfatkomponenten (in logarithmischem Mass) als Abszissen gegeben, während die Ordinaten die entsprechende relative Trübung darstellen.

Wie ersichtlich, liegen die mittleren Teilchenradien bei allen untersuchten Systemen an der Grenze der kolloiden Dimensionen.

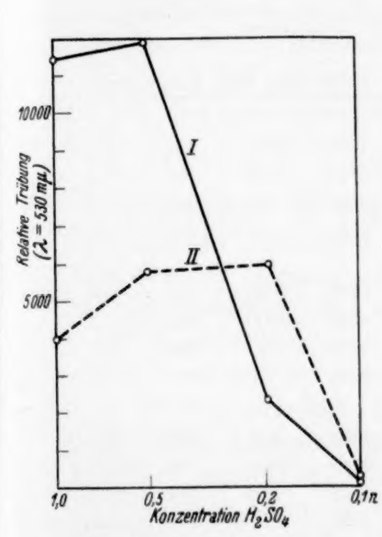


Fig. 2. Relative Trübungen der I. und II. Peptisationsfraktion bei Fällungen des Systems $H_2SO_4 - BaCl_2$.

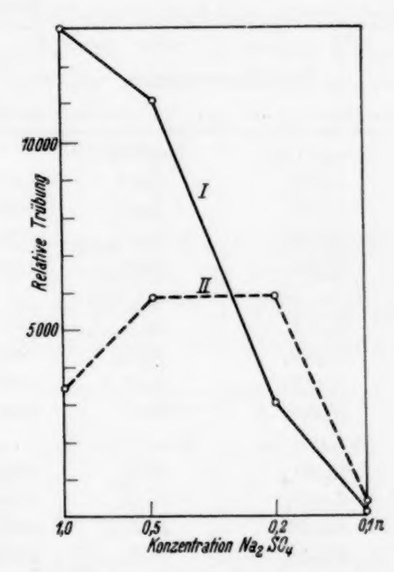


Fig. 3. Relative Trübungen der I. und II. Peptisationsfraktion bei Fällungen des Systems $Li_2SO_4 - BaCl_2$.

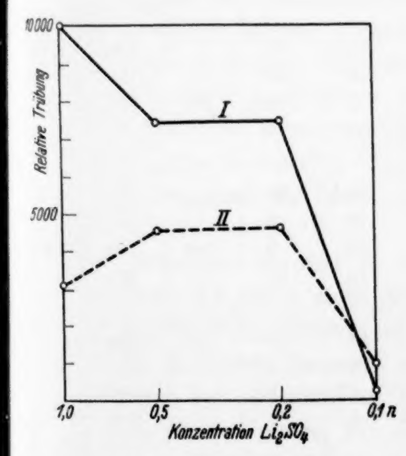


Fig. 4. Relative Trübungen der I. und II. Peptisationsfraktion bei Fällungen des Systems $Na_2SO_4 - BaCl_2$.

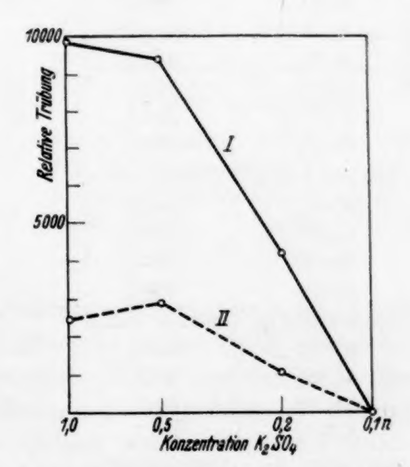


Fig. 5. Relative Trübungen der I. und II. Peptisationsfraktion bei Fällungen des Systems $K_2SO_4 - BaCl_2$.

Tabelle 2.

Reaktionslösungen		Relative Trübungen			Mittlere Teilchenradien in mμ		
		I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.	I. Fr.	II. Fr.	III. Fr.
5 cm³ 1·0 n.	5 cm³ 2·0 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	11400	4000	1310	165	198	203
Li_2SO_4	$BaCl_2$	10000	3120	1000	168	185	213
Na_2SO_4	$BaCl_2$	14200	3480	449	157	157	188
K_2SO_4	$BaCl_2$	9920	2500	10·8	175	162	186
10 cm³ 0·5 n.	10 cm³ 1·0 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	11800	5700	1280	150	168	168
Li_2SO_4	$BaCl_2$	7400	4500	1900	182	173	176
Na_2SO_4	$BaCl_2$	11020	5960	352	159	172	190
K_2SO_4	$BaCl_2$	9440	2880	10·3	175	162	183
25 cm³ 0·2 n.	25 cm³ 0·4 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	1050	5880	970	203	203	205
Li_2SO_4	$BaCl_2$	7400	4540	2000	182	175	190
Na_2SO_4	$BaCl_2$	3080	5960	472	154	157	163
K_2SO_4	$BaCl_2$	4260	1080	7·6	177	140	176
50 cm³ 0·1 n.	50 cm³ 0·2 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	47·3	250	135	185	198	203
Li_2SO_4	$BaCl_2$	167	868	656	195	193	207
Na_2SO_4	$BaCl_2$	63	350	33	175	185	190
K_2SO_4	$BaCl_2$	46	91	4·1	173	157	220
100 cm³ 0·05 n.	100 cm³ 0·1 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	—	35·5	69	—	198	203
Li_2SO_4	$BaCl_2$	15	238	154	—	167	176
Na_2SO_4	$BaCl_2$	28	77	10·4	192	175	180
K_2SO_4	$BaCl_2$	—	54	—	—	173	—
250 cm³ 0·02 n.	250 cm³ 0·04 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	—	40·5	44	—	190	193
Li_2SO_4	$BaCl_2$	1·8	15	8	—	187	—
Na_2SO_4	$BaCl_2$	3	28	9	186	190	165
K_2SO_4	$BaCl_2$	—	15	—	—	192	—
500 cm³ 0·01 n.	500 cm³ 0·02 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	—	19	—	—	208	—
Li_2SO_4	$BaCl_2$	2·5	8·8	15	—	198	—
Na_2SO_4	$BaCl_2$	2	6·8	2·2	—	200	—
K_2SO_4	$BaCl_2$	—	5	—	—	203	—
1000 cm³ 0·005 n.	1000 cm³ 0·01 n.						
H_2SO_4	$BaCl_2$	—	5·2	—	—	206	—
Li_2SO_4	$BaCl_2$	—	2	—	—	—	—
Na_2SO_4	$BaCl_2$	—	5·5	—	—	190	—
K_2SO_4	$BaCl_2$	—	4·3	—	—	193	—

Selbstverständlich haben wir hier polydisperse Systeme, deren Teilchenradien zwischen 50 bis 220 mμ variieren, aber für unsere Untersuchung über die Peptisationseinflüsse der gitterfremden Ionen ist die Frage nach der näheren Dispersitätsverteilung der einzelnen Systeme zur Zeit von untergeordneter Bedeutung.

Diskussion.

Die Eigenschaften der $BaSO_4$-Fällungen wurden in einer grossen Zahl von Arbeiten untersucht, aber das Problem der Okklusion ist bis heute nicht in befriedigender Weise gelöst. Die Vorgänge bei der Niederschlagsbildung sind komplexer Natur. Wir haben hier als erstes Stadium die Bildung von Fällungszentren; als zweites Stadium kann die Bildung von Sekundärstrukturen durch Aggregierung der Primärteilchen genommen werden. Diese Aggregation kann in einer regellosen Weise oder mit bestimmter Ordnung vor sich gehen. Auf den Oberflächen der Primärteilchen können wir Adsorptionsschichten haben, welche von Fällungsbedingungen sowie den Adsorptionseigenschaften der einzelnen beteiligten Ionen sehr stark beeinflusst sein können. Unsere, im experimentellen Teil mitgeteilten Resultate, können das beste Beispiel für das oben Gesagte geben.

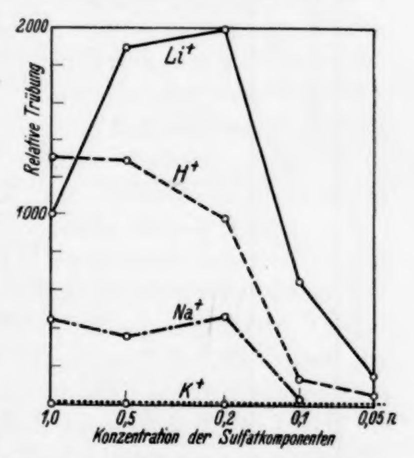


Fig. 6. Relative Trübungen der III. Peptisationsfraktion bei Fällungen der Systeme $Li_2SO_4-BaCl_2$, $H_2SO_4-BaCl_2$, $Na_2SO_4-BaCl_2$ und $K_2SO_4-BaCl_2$.

Die Fällungen wurden so ausgeführt, dass das $BaCl_2$ nach der Fällung und teilweise auch in der Zeit der Niederschlagsbildung im Überschuss zu den Sulfationen war. Es ist wohl bekannt, dass ein zu grosser Überschuss des einen der Fällungsionen bei analytischen Fällungen zu vermeiden ist. Dieser Überschuss kann Ursache für die Bildung von zu kleinen Primärteilchen sein. Die Filtrierbarkeit jedoch ist hauptsächlich durch die Verminderung der Peptisierbarkeit bedingt.

Es ist ein interessantes Ergebnis unserer Untersuchung, dass die gitterfremden Ionen für die Peptisierbarkeit der $BaSO_4$-Fällungen

Tabelle 3.

Reaktionslösungen		Peptisationsvermögen		
SO_4-Lösung	$BaCl_2$-Lösung	I	II	III
5 cm³ 1·0 norm.	5 cm³ 2·0 norm.	$Na > H > Li > K$	$H > Na > Li > K$	$H > Li > Na > K$
10 ,, 0·5 ,,	10 ,, 1·0 ,,	$H > Na > K > Li$	$Na > H > Li > K$	$Li > H > Na > K$
25 ,, 0·2 ,,	25 ,, 0·4 ,,	$Li > K > Na > H$	$Na > H > Li > K$	$Li > H > Na > K$
50 ,, 0·1 ,,	50 ,, 0·2 ,,	$Li > Na > H > K$	$Li > Na > H > K$	$Li > H > Na > K$
100 ,, 0·05 ,,	100 ,, 0·1 ,,		$Li > Na > K > H$	
250 ,, 0·02 ,,	250 ,, 0·04 ,,		$H > Na > K > Li$	

von sehr grossem Einfluss sind. Das tritt besonders deutlich zutage aus unseren Resultaten der nephelometrischen Untersuchung der dritten Peptisationsfraktion, wie das Fig. 6 zeigt.

Die mittleren Teilchenradien der in Fig. 6 dargestellten Systeme sind mit früheren Tabellen gegeben. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Fig. 6 mit den entsprechenden Teilchenradien folgt, dass die Variation der Teilchenradien nicht für die grossen Verschiedenheiten der Peptisation bei einzelnen Systemen als Ursache angesehen werden kann.

Wir müssen die eigentliche Ursache in den Eigenschaften der adsorbierten Ionen suchen. Hier können wir zwei Faktoren unterscheiden: 1. die eigene spezifische Hydratation der einzelnen Ionen und 2. das Hydratationsvermögen in bezug auf die Adsorbierbarkeit des Ions zu der $BaSO_4$-Oberfläche.

Die grossen Unterschiede in der peptisatierenden Wirkung unserer Ionen können wir durch die Übereinstimmung des Einflusses von Eigenhydratation und Adsorbierbarkeit erklären. Die Adsorbierbarkeit an der $BaSO_4$-Oberfläche wächst wahrscheinlich mit den Ionenradien und im umgekehrten Verhältnis zur Löslichkeit des entsprechenden Sulfatsalzes in der Reihe: $Li < Na < K$. Die umgekehrte Reihe haben wir nach den lyotropen Zahlen.

Bei kleinerer Adsorption können wir auch die Möglichkeit der grösseren Hydratation voraussetzen, und so müssen die Bedingungen für die Bildung der Hydratationsschichten auf den Ober-

flächen der Primärteilchen mit unserer Ionenreihe $Li > Na > K$ übereinstimmen.

Wir haben nicht dieselbe Reihenfolge in allen untersuchten Fällen. Die Übersicht des Peptisationsvermögens der einzelnen Ionen bei verschiedenen Fraktionen ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Statistisch jedoch können wir die Reihenfolge: $Li > Na > K$ feststellen. Bei Kontrollversuchen sind vollkommen übereinstimmende Ergebnisse zu der Tabelle 3 gewonnen. Das Peptisationsvermögen von *H*-Ionen können wir fast gleich zu der der *Na*-Ionen setzen.

Die verschiedenen Reihenfolgen in untersuchten Fällen werden aus der Betrachtung der Ladungen auf den Primärteilchen bei den einzelnen Peptisationsfraktionen verständlich. Die kataphoretischen Geschwindigkeiten wurden, wie gesagt wurde, direkt im Spaltultramikroskop beobachtet. Die Ladungen waren, wie es beim Überschuss von *Ba*-Ionen natürlich ist, positiv in der ursprünglichen Mutterlauge. Die Systeme enthalten nach der zweiten Zentrifugierung negative und positive, öfters mehr negative Teilchen, während in der dritten Peptisationsfraktion fast alle Teilchen in allen beobachteten Fällen eine ausgesprochene negative Ladung zeigen.

Nach diesen Ergebnissen können wir schliessen, dass die Ladung der Primärteilchen der ersten und zweiten Peptisationsfraktion von *Ba*- und der der dritten Fraktion von SO_4-Ionen herrühren. In den beiden ersten Fällen haben wir als Gegenionen *Cl*-, im dritten die *H*-, *Li*-, *Na*- oder *K*-Ionen. Die Reversibilität der Aggregation von Primärteilchen ist durch den Hydratationszustand dieser Ionen bedingt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erfahrungen von ODÉN[1]) sehr gut überein, dass der Verkleinerung der Hydratation von Primärteilchen ihre irreversible Anlagerung zu Sekundäraggregaten parallel geht.

---

[1]) ODÉN, S., Svensk kem. T. **32** (1920) 108. Chem. Zbl. **1920**, III, 707.

Kruševac-Obilićevo (Jugoslawien), Laboratorium für physik. Chemie.

Der Mechanismus der Reaktionen von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. I.

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 25. 11. 35.)

Die Oxydation des Stickoxyds und der verkehrte Temperaturkoeffizient ihrer Geschwindigkeit sind Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen, ohne dass bisher ihr Mechanismus und insbesondere der Sinn dieses verkehrten Temperaturkoeffizienten befriedigend klargestellt worden wäre. Wir haben in den letzten Jahren einige neue Experimentaluntersuchungen ausgeführt über die Geschwindigkeit dieser Reaktion und im Anschluss daran auch über die der Umsetzungen zwischen Stickoxyd und Chlor bzw. Brom. Daneben sind von anderer Seite ausserordentlich genaue Gasdichtemessungen von Stickoxyd bei niedrigen Temperaturen mitgeteilt worden[1]). Die Summe all dieser Messungen führt, vielleicht im Verein mit Beobachtungen über gewisse Absorptionsbanden des Stickoxyds, die mit dem Quadrat der Konzentration an Intensität zunehmen[2]), zu dem Schluss, dass das Stickoxyd an diesen Reaktionen in einer dimeren Form beteiligt ist, die in kleinen durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Konzentrationen neben der monomeren vorhanden ist. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur zuungunsten des Dimeren, während seine Umsetzung mit den drei Partnern sehr kleine, in der Reihe Sauerstoff, Brom, Chlor ein wenig zunehmende Aktivierungswärmen besitzen.

Diese Vorstellung[3]) erlaubt die für alle drei Umsetzungen scheinbar trimolekularen Reaktionen und ihre ungewöhnlichen Temperaturkoeffizienten einheitlich zu beschreiben. Ich habe hierüber schon in ganz grossen Zügen berichtet[4]). In den folgenden Arbeiten sollen die Einzelheiten der experimentellen Belege und ihrer Verwendung im Sinne dieser Auffassung mitgeteilt werden.

---

[1]) Eucken und D'Or, Ber. Göttinger Ges. Wiss. **1932**, 107. Johnston und Weimer, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 625. [2]) Lambrey, M., Ann. Physique (10) **14** (1930) 95. [3]) Die ursprünglich von Trautz, Z. Elektrochem **22** (1918) 104 vorgeschlagen wurde. [4]) Helv. chim. Acta **28** (1935) 743.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Der Mechanismus der Reaktionen von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. II.

Bildungsgeschwindigkeit und Gleichgewicht des Nitrosylbromids.

Von

Walther Krauss.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 35.)

Es wurde mit einer nur aus Glas bestehenden Apparatur das Gleichgewicht und die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrosylbromids erneut bestimmt. Die Gleichgewichtskonstanten lassen sich zwischen 264° und 290° abs. darstellen durch die Beziehung $\log K_p = -\frac{13100}{4{\cdot}571 \cdot T} + 8{\cdot}025$, wenn man als Druckeinheit 1 Atm. wählt. Bei allen Temperaturen und Konzentrationsverhältnissen erhält man für die Geschwindigkeit eine glatte trimolekulare Beziehung. Der Temperaturquotient für 10° ist 1·10. Die von Trautz beobachteten Abweichungen verschwinden bei Berücksichtigung des Gleichgewichtes.

Die Vereinigung von Stickoxyd und Brom zu Nitrosylbromid ist vor längerer Zeit von Trautz und Dalal[1]) in ausgiebigen Messungen untersucht worden. Aber die Genauigkeit dieser Messungen ist bescheiden, weil das zur Druckmessung verwendete nur durch einen Luftpuffer geschützte Quecksilbermanometer einmal wegen dieses doch nur mangelhaften Schutzes, dann wegen seiner geringen Genauigkeit gegenüber den zur Verfolgung der geschwinden Umsetzung nötigen geringen Drucken nur sehr ungenaue Ablesungen erlaubte. Trautz erkannte die Ungenauigkeit seiner Messungen, da er selbst angibt, dass die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten um ihren eigenen Betrag unsicher sind. Ich habe daher mit der Technik unseres Instituts, mit Quarzglasmanometer und Glasventilen, die Messungen wiederholt und bin damit zu einer ganz wesentlich grösseren Genauigkeit gelangt, ohne dass natürlich meine Ergebnisse — abgesehen von einer Frage der Auffassung gewisser Beobachtungen — wesentlich andere wären als die der genannten.

Die Messungen umfassten nur ein bescheidenes Temperaturgebiet, 264° bis 290° abs. Höher zu gehen verbietet die hier schon starke Dissoziation im Gleichgewicht, und nach unten ist das der

[1]) Trautz und Dalal, Z. anorg. allg. Chem. **102** (1918) 149 (Geschwindigkeit); **110** (1920) 1 (Gleichgewicht).

Messung zur Verfügung stehende Gebiet durch den geringen Dampfdruck des Br_2 und $NOBr$ begrenzt. So ist die Reaktion für die Messung wesentlich ungünstiger als die Bildung von NO_2 und $NOCl$.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch des Gleichgewichtes erfolgte durch Messen der Druckabnahme mit einem Quarzmanometer als Nullinstrument. Der kompensierende Druck wurde dabei in der üblichen Weise an einem Bromnaphthalinmanometer gemessen, das sich zur Vermeidung von zu starken Dichteänderungen infolge der starken Schwankungen der Zimmertemperatur in einem Wasserthermostaten befand. Die mitgeteilten Drucke beziehen sich auf Bromnaphthalin von 15° C (Dichte = 1·488).

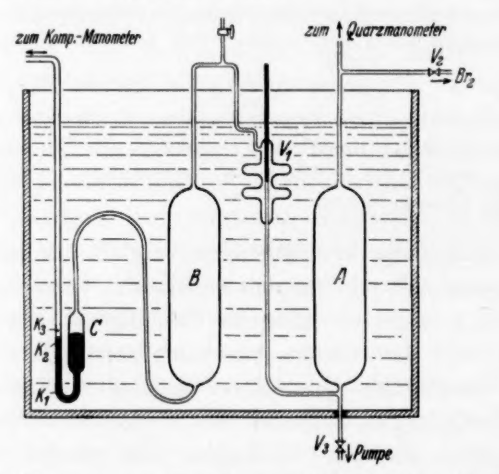


Fig. 1. Apparat für Messung von Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht. A Reaktionsgefäss. Glasventil V_3 geht zur Pumpe, V_2 zum Vorratsgefäss für Brom, V_1 zum NO-Vorratsgefäss, die obere Leistung zum Quarzmanometer. B Vorratsgefäss für NO, durch den Glashahn H verbunden mit der Entwicklungsanlage für NO. C das Nullmanometer mit Hg-Füllung mit den drei Kontakten k_3, k_1 und k_2. Sein linker Schenkel führt zur Pumpe und zum Bromnaphthalinmanometer.

Das Reaktionsgefäss (A) und das Vorratsgefäss für NO (B), beide aus Glas, befanden sich in einem Thermostaten, dessen Temperaturen in üblicher Weise auf ±0·1° genau eingestellt wurden. An allen Stellen, die mit Br_2 oder $NOBr$ in Berührung kommen konnten, wurden Glasventile verwandt (V_1, V_2, V_3). Diese waren so angeordnet, dass auf der Seite des Reaktionsgefässes stets das kleine Volumen der Kapillaren lag. Nur die Apparatur zur NO-Herstellung war von (B) durch einen gefetteten Glashahn mit schräger Bohrung getrennt.

Da wir es hier mit einer sehr schnell verlaufenden Reaktion zu tun haben, kann man die Bestimmung der Anfangsdrucke der Gase nicht wie üblich so vor-

nehmen, dass man den Druck eines der beiden Teilnehmer vorher im Reaktionsgefäss allein ermittelt und dann nach Zusatz des zweiten Gases aus dem auf die Zeit Null extrapolierten Gesamtdruck den des letzteren als Differenz berechnet.

Es wurde daher nur der Druck des ersten Gases (Br_2) am Manometer des Reaktionsgefässes gemessen, die Menge des zweiten (NO) dagegen als Differenz der vor und nach der Überführung im Vorratsgefäss befindlichen Menge bestimmt und auf Druck im Reaktionsgefäss umgerechnet. Dazu war das Volumen des Reaktionsgefässes A (einschliesslich des Quarzmanometers und der Leitungen) auskalibriert und ebenso das des Vorratsgefässes B, dem der recht grosse Aussenraum des Glasventils V_1 zuzuschlagen war — deshalb lag auch dies im Thermostaten. Der Druck im Vorratsgefäss wurde, wie der im Reaktionsgefäss, mit einem Bromnaphthalinmanometer gemessen. Da aber dessen Füllung eine gewisse Lösefähigkeit für NO besitzt, wurde zwischen dasselbe und das Vorratsgefäss ein Quecksilbermanometer als Nullinstrument geschaltet, dessen Nullstellung durch Schliessen eines elektrischen Kontaktes mit einer der des Bromnaphthalinmanometers überlegenen Genauigkeit ermittelt werden konnte. Um das zu erreichen, wurde stets bei sinkendem Aussendruck eingestellt, wobei der zu erwartende Schluss am Kontakt durch einen zweiten kurz vorher sich schliessenden angemeldet wurde. Da die Fallgeschwindigkeit des Aussendruckes durch geeignete Vorrichtungen zum Absaugen stets konstant gehalten wurde, war es so möglich, nach dem Aufleuchten der Lampe des massgebenden Kontaktes mit einer äusserst geringen und jedesmal konstanten Relaxationszeit den Hahn zwischen Aussenraum und Pumpe zu schliessen, so dass der nachher abgelesene Druck mit einem sehr kleinen und vor allem konstanten Fehler den bei Erreichung des Kontaktes, also in der Nullstellung des Quecksilbermanometers, darstellt.

Das verwendete Brom war Brom Kahlbaum pro analysi und wurde über Kaliumbromid im Vakuum in sein Vorratsgefäss eindestilliert. Das NO wurde aus einer 2%igen Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure mit Quecksilber erzeugt und in der üblichen Weise durch Ausfrieren und Abpumpen der Restgase gereinigt.

Um diese schnell verlaufende Reaktion genau verfolgen zu können, mussten die Messungen von zwei Beobachtern ausgeführt werden, von denen der eine das Quarzmanometer einstellte, der andere das Bromnaphthalinmanometer ablas. Während des Einlassens des NO wurde das Quarzmanometer dauernd nachgestellt. Nachdem dies beendet war, wurde das Manometer aus der Nullage nach der Seite der kleinen Drucke gebracht, Zeit und Druck des Nulldurchganges bestimmt und dann in der gleichen Weise weiter verfahren.

Versuchsergebnisse: Gleichgewichte.

Die Gleichgewichtsmessungen sind durchweg als Einzelversuche so ausgeführt worden, dass Brom (Anfangsdruck a) und Stickoxyd (Anfangsdruck $2\,b$) miteinander gemischt wurden und die sich endgültig einstellende Druckabnahme x ($= {}^1/_2\ NOBr$) gemessen wurde. Dann ist die Gleichgewichtskonstante

$$K = (b-x)^2\,(a-x)/x^2.$$

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 eingetragen. In der ersten Spalte stehen die absoluten Temperaturen, in der zweiten die Anfangsdrucke von Brom (a), in der dritten die von NO ($=2b$), in der vierten der Enddruck, in der fünften K_p in Millimeter BrN, in der sechsten und siebenten $\log \cdot K_p$ in Atmosphären.

Tabelle 1. Die Gleichgewichtskonstante.

Vers. Nr.	T^0 abs.	P_{Br_2} mm BrN	P_{NO} mm BrN	P_E mm BrN	K_p mm BrN	$\log K_p$ atm gef.	$\log K_p$ atm ber.
35	264·0	64·5	150·0	170·5	10·18	−2·833	−2·835
34	266·6	68·5	236·0	247·0	12·18	−2·756	−2·729
10	269·2	44·0	146·0	158·0	16·16	−2·631	−2·625
8	273·6	122·5	212·0	269·7	23·33	−2·472	−2·454
9	273·6	163·9	293·6	365·5	25·51	−2·437	−2·454
11	273·6	203.5	193·0	329·5	26·46	−2·417	−2·454
2	273·7	68·7	207·4	226·5	22·72	−2·483	−2·450
12	273·7	234·2	242·2	390·2	24·83	−2·445	−2·450
4	273·9	72·5	123·6	62·0	25·16	−2·439	−2·442
31	274·2	176·8	310·2	389·5	27·69	−2·397	−2·431
15	276·4	73·2	125·0	164·7	30·44	−2·356	−2·348
16	283·7	210·2	742·4	782·0	54·75	−2·101	−2·081
17	285·2	207·0	525·0	599·0	70·16	−1·995	−2·028
27	287·5	131·5	178·0	264·5	82·70	−1·924	−1·947
19	287·5	249·6	338·2	488·5	74·26	−1·970	−1·947
20	287·7	295·9	543·1	681·9	79·04	−1·943	−1·940
23	287·7	139·2	217·4	300·8	74·96	−1·966	−1·940
22	287·9	99·5	166·5	266·0	69·50	−1·999	−1·933
24	288·5	175·3	371·2	453·8	82·96	−1·922	−1·912
25	288·5	209·7	366·0	478·7	88·59	−1·897	−1·912
38	288·6	124·0	213·3	288·0	102·30	−1·831	−1·909
21	289·9	95·9	149·5	212·8	105·57	−1·818	−1·865
37	290·1	77·1	131·5	182·5	111·54	−1·793	−1·858

Fig. 2 gibt $\log K_p$ als geradlinige Funktion $1/T$ wieder. Aus ihrer Steigung errechnet sich die Bildungswärme Q_p: 13100 ± 500 cal. Damit erhält man als Gleichung für das Gebiet von 264° bis 290° abs.

$$\log K_p = -2867/T + 8{\cdot}025.$$

Die hieraus berechneten Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Eine Anwendung des NERNSTschen Theorems ist nur in der Form der Näherungsgleichung möglich. Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man für die Summe der konventionellen chemischen Konstanten 3·6. Mit den Werten der Konstanten für NO und Br_2 erhält man für die Konstante des $NOBr$ 3·3, also einen durchaus plausiblen Wert. Die exakte Berechnung ist wegen des Fehlens aller erforderlichen Daten unmöglich.

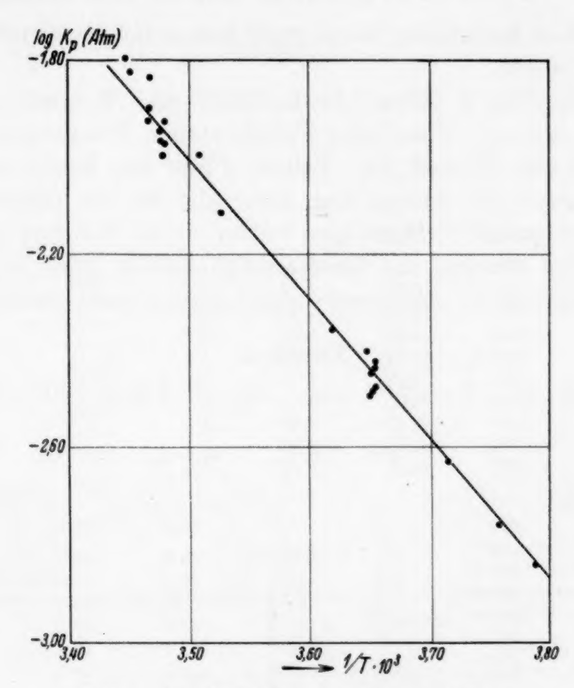


Fig. 2. Gleichgewichte: $\log K_p = f\,(1/T)$.

Versuchsergebnisse: Bildungsgeschwindigkeit.

Über die Ausführung der Geschwindigkeitsmessungen ist nach dem Voraufgehenden nichts mehr zu sagen. Ihre Berechnung geschah mit der nichtintegrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung dritter Ordnung von Punkt zu Punkt[1]):

$$k = \frac{\Delta P}{\Delta t} \, \frac{1}{(a-x)_m \cdot (b-x)_m^2 - K \cdot x_m^2}$$

Die Bezeichnungen sind wie früher bei den Gleichgewichtskonstanten gewählt. Dabei ist zu beachten, dass, um den Anschluss an die Arbeiten von Bodenstein und Mitarbeitern[1]) über die Reaktionen zwischen NO und O_2 zu behalten, die Drucke in Äquivalenten gerechnet sind, bezogen auf 2 NO als Einheit. Es ist also der wirkliche NO-Druck halbiert in die Gleichung eingesetzt. Für die Berechnung der Geschwindigkeiten ist das insofern vielleicht unzweckmässig, als für die Stosszahlen natürlich die Einzelmolekeln massgebend sind.

[1]) Bodenstein, Z. Elektrochem. **24** (1918) 183. Z. physik. Chem. **100** (1922) 68.

Aber für diese Berechnung kann unser k natürlich leicht umgerechnet werden: $k' = k/4$.

Tabelle 2 bis 4 geben als Beispiele drei Versuche bei etwa $T = 273 \cdot 6^\circ$ wieder. Über jeder Tabelle stehen Temperatur und Anfangsdruck von Br_2 und NO. Tabelle 5 gibt eine Zusammenstellung aller Versuche. Es kehren hier nicht alle für die Gleichgewichtskonstante angestellten Messungen wieder, da bei den dort oft wesentlich höheren Drucken die Geschwindigkeiten so gross waren, dass ihre Auswertung für die Geschwindigkeitskonstante unmöglich war.

Tabelle 2.

Versuch Nr. 14. $T = 273 \cdot 9$ abs. $Br_2 = 72 \cdot 5$ mm. $NO = 123 \cdot 6$ mm.

Zeit	P	ΔP	x_m	$(a-x)_m$	$(b-x)_m$	$k \cdot 10^7$ mm BrN^{-2} sec^{-1}
0′ 00″	196·1			72·5	61·8	
1′ 35″	188·0					
1′ 51″	187·0	1·0	8·6	63·9	53·2	3·50
2′ 29″	184·5	2·5	10·4	62·1	51·4	3·77
3′ 00″	183·0	1·5	12·4	60·1	49·4	3·39
3′ 30″	181·5	1·5	13·9	58·6	47·9	3·85
4′ 03″	180·0	1·5	15·4	57·1	46·4	3·89
5′ 07″	177·0	3·0	17·6	54·9	44·2	4·76
6′ 00″	174·9	2·1	20·2	52·3	41·6	4·93
6′ 30″	174·0	0·9	21·7	50·8	40·1	4·30
7′ 12″	173·0	1·0	22·6	49·9	39·2	3·73
8′ 05″	171·8	1·2	23·7	48·8	38·1	4·00
8′ 49″	171·0	0·8	24·7	47·8	37·1	3·60
9′ 30″	170·3	0·7	25·5	47·0	36·3	3·69
10′ 56″	169·0	1·3	26·5	46·0	35·3	3·80
12′ 00″	168·2	0·8	27·5	45·0	34·3	3·70
14′ 00″	166·9	1·3	28·6	43·9	33·2	3·98
						Mittel 3·91

Tabelle 3.

Versuch Nr. 31. $T = 273 \cdot 7^\circ$ abs. $Br_2 = 176 \cdot 8$ mm. $NO = 310 \cdot 2$ mm.

Zeit	P	ΔP	x_m	$(a-x)_m$	$(b-x)_m$	$k \cdot 10^7$ mm BrN^{-2} sec^{-1}
0′	487·0			176·8	155·1	
1′ 00″	411·0					
1′ 30″	405·0	6·0	79·0	97·8	76·1	4·87
2′ 02″	401·0	4·0	84·0	92·8	71·1	4·48
3′ 00″	396·7	4·3	88·2	88·6	66·9	3·65
3′ 23″	395·5	1·2	90·9	85·9	64·2	3·51
4′ 01″	394·0	1·5	92·3	84·5	62·8	3·18
4′ 40″	392·8	1·2	93·6	83·2	61·5	3·21
5′ 05″	392·0	0·8	94·6	82·2	60·5	4·19
						Mittel 3·87

Tabelle 4.

Versuch Nr. 2. $T = 273·7°$ abs. $Br_2 = 68·7$. $NO = 207·4$.

Zeit	P	ΔP	x_m	$(a-x)_m$	$(b-x)_m$	$k \cdot 10^7$ mm BrN^{-2} sec^{-1}
0′	276·1			68·7	103·7	
11′ 30″	255·0	7·0	24·6	44·1	79·1	2·94
3′ 00″	248·0	4·6	30·4	38·3	73·3	3·30
4′ 16″	243·4	4·2	34·8	33·9	68·9	3·70
5′ 43″	239·2	2·9	38·4	30·3	65·3	3·78
7′ 05″	236·3	1·1	40·4	28·3	63·3	3·77
7′ 45″	235·2	0·8	41·3	27·4	62·4	4·14
8′ 25″	234·4	1·7	42·6	26·1	61·1	4·32
9′ 40″	232·7	2·5	44·7	24·0	59·0	4·04
12′ 42″	230·2	0·5	46·2	22·5	57·5	3·91
13′ 40″	229·7	6·5	46·7	22·0	57·0	4·11
14′ 50″	229·2					
						Mittel 3·80

Tabelle 5.

Versuch Nr.	$T°$ abs.	P_{Br_2}	$P/2_{NO}$	$\bar{P}_{Br_2}$	$\bar{P}/2_{NO}$	$k \cdot 10^7$ mm BrN^{-2} sec^{-1}	$k_c \cdot 10^{-3}$ l^2 Mol^{-2} sec^{-1}	Mittel T abs.	Mittel $k_c \cdot 10^{-3}$
35	264·0	64·5	75·0	28·5	19·5	3·61	8·10		
36	265·0	81·5	66·1	52·4	37·0	3·87	8·80	265·2	8·48
34	266·6	68·5	118·0	13·5	63·0	3·71	8·53		
8	273·6	122·5	106·0	60·3	43·8	3·80	9·20		
9	273·6	163·9	146·0	73·7	56·6	3·83	9·28		
2	273·7	68·7	103·7	22·0	57·0	3·80	9·20	273·7	9·38
31	273·7	176·8	155·1	82·2	60·5	3·87	9·39		
4	273·9	72·5	61·8	41·1	30·8	3·91	9·48		
6	273·6	234·2	117·1	156·2	39·1	4·01	9·72		
27	287·5	131·5	89·0	88·1	45·6	4·12	11·02		
28	287·5	119·0	106·5	67·5	55·0	4·15	11·10		
26	287·9	104·5	120·0	52·9	68·4	3·96	10·62	288·3	10·73
18	288·6	124·0	106·6	75·9	58·5	3·72	10·02		
21	289·9	95·9	74·6	66·2	45·1	4·03	10·90		

In dieser Tabelle sind ausser den Anfangsdrucken der Gase (P_{Br_2} und $P/2_{(NO)}$) auch die mittleren Drucke ($\bar{P}_{Br_2}$ und $\bar{P}/2_{(NO)}$) angegeben, für die die letzte Konstante berechnet wurde. Ferner ist die Konstante noch in Liter^2 Mol^{-2} sec^{-1} eingetragen und in den letzten Spalten die mittlere Temperatur und die mittlere Konstante. In Fig. 3 sind die $\log \cdot k_c$ als $f(1/T)$ eingezeichnet.

Die Versuche geben eine genügende Übereinstimmung der Konstanten dritter Ordnung innerhalb der einzelnen Versuche und eine sehr gute von Versuch zu Versuch. Das gilt für das ganze untersuchte Bereich, das ja wesentlich grösser ist, als sich aus den Anfangsdrucken ergibt, da sich während des Versuches die Drucke der Reaktionsteilnehmer dauernd verkleinern. Der Temperaturquotient ergibt sich aus den Mittelwerten der Konstanten zwischen 265·2° und 273·7° abs. $k_{t+10}/k_t = 1{\cdot}120$ und zwischen 273·7° und 288° abs. $k_{t+10}/k_t = 1{\cdot}085$, im Mittel 1·10 übereinstimmend mit der Steigung der Geraden in Fig. 3.

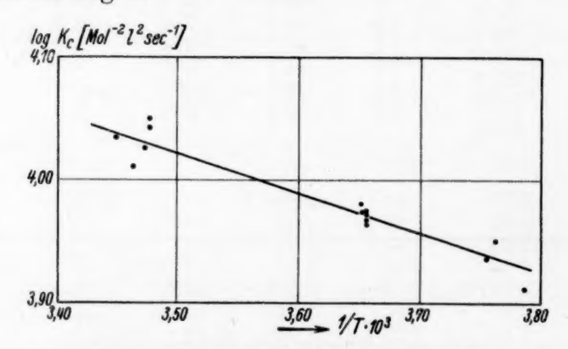


Fig. 3. Geschwindigkeit $\log k_c = f(1/T)$.

Eine Diskussion dieser Geschwindigkeitskonstanten soll der späteren gemeinsamen Besprechung der drei Reaktionen des NO mit O_2, Cl_2 und Br_2 vorbehalten bleiben. Dagegen mag ein Vergleich mit den Messungen von Trautz und Dalal am Platze sein. Der ergibt zunächst, dass, wie zu erwarten, unsere Messungen sehr viel weniger streuen als jene. Darüber hinaus liegt aber eine erhebliche Abweichung vor: Trautz und Dalal finden, dass die Gleichung der trimolekularen Reaktion ihre Daten nicht voll befriedigt und deuten das durch Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes $NO + Br_2 \rightleftarrows NOBr_2$ und Störung desselben, wenn bei zuviel NO die Reaktion $NO + NOBr_2 \rightarrow 2\,NOBr$ zu schnell läuft. Der für diese Abweichung vom trimolekularen Reaktionstypus als einziges Beispiel herangezogene Versuch 16 ihrer Arbeit ist aber durchaus nicht stichhaltig. Er ist dort berechnet worden ohne Berücksichtigung des doch recht ungünstig liegenden Gleichgewichtes. Berücksichtigt man dieses, so liefert er — mit $K = 2{\cdot}56$ für mm Hg bei 273° abs. — die folgenden Werte.

Tabelle 6.

$T = 273·1°$ abs. $Br_2 = 11·39$ mm Hg. $NO/2 = 11·35$ bis $11·46$ mm Hg.

Δt Sek.	$P_{(red)}$ mm Hg	ΔP	x_m	$(a-x)_m = (b-x)_m$	$k \cdot 10^5$ mm Hg^{-2} sec^{-1}
0	34·1				
37	33·3				
21	32·3	1·0	1·3	10·1	4·6
17	31·8	0·5	2·1	9·3	3·7
15	31·1	0·7	2·6	8·8	7·0
15	30·9	0·2	3·1	8·3	2·5
40	30·3	0·6	3·5	7·9	3·3
20	30·0	0·3	4·0	7·4	4·1
15	29·8	0·2	4·2	7·2	4·1
28	29·7	0·1	4·3	7·1	1·1
17	29·2	0·5	4·7	6·7	11·6*
15	29·1	0·1	4·9	6·5	3·1
18	29·0	0·1	5·0	6·4	2·8
33	28·8	0·2	5·2	6·2	3·6
28	28·7	0·1	5·3	6·1	2·3
					Mittel 4·1

Von den angekreuzten Werten an sollte sich nach Trautz die Störung bemerkbar machen. Zwar sind starke Schwankungen vorhanden, aber keine systematische Abweichung, die irgendwie neben den Schwankungen in Betracht käme. In einer späteren Arbeit soll dann auch gezeigt werden, dass die gleichen Abweichungen bei der Bildung des Nitrosylchlorids ebenfalls als durch sekundäre Effekte bedingt betrachtet werden müssen.

Demnach lässt sich sagen, dass die Bildung des Nitrosylbromids aus Stickoxyd und Brom formal durchaus nach dritter Ordnung dargestellt werden kann.

Herrn Professor Bodenstein danke ich für Anregung, Interesse und Überlassung von Institutsmitteln herzlichst.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die fermentative Spaltung von Glucosiden in schwerem Wasser.

Von

F. Salzer und **K. F. Bonhoeffer.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 35.)

Es werden die Geschwindigkeiten der durch Emulsin bewirkten Spaltungen von 1·5- bis 5%igen Lösungen des Salicins, Protocatechualdehyd-*β*-*d*-glucosids, Phenol-*β*-*d*-glucosids, *p*-Kresol-*β*-*d*-glucosids, *n*-Butyl-*β*-*d*-glucosids und des *β*-Methylglucosids in leichtem und schwerem Wasser bestimmt. Man beobachtet, dass die Glucoside mit hoher Affinität zum Ferment (niederer MICHAELIS-Konstante) in schwerem Wasser langsamer als in leichtem gespalten werden, während bei Glucosiden mit geringer Affinität (hoher MICHAELIS-Konstante) bei diesen Konzentrationen das Umgekehrte der Fall ist. In der obigen Reihenfolge steigt das Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeiten v_{D_2O}/v_{H_2O} von etwa 0·66 für Salicin auf 1·27 für *β*-Methylglucosid. Die MICHAELIS-Konstanten von *p*-Kresol- und *n*-Butylglucosid wurden gemessen.

Das verschiedene Verhalten hängt mit dem verschiedenen Sättigungsgrad des Ferments bei diesen Konzentrationen zusammen. Die Verlangsamung in D_2O tritt auf, wenn das Ferment annähernd mit Substrat gesättigt ist. Sie zeigt, dass der hydrolytische Zerfall der Zwischenverbindung Enzym-Substrat in D_2O langsamer als in H_2O erfolgt. Die Beschleunigung in D_2O tritt auf, wenn das Ferment nur zu einem geringen Teil vom Substrat beansprucht ist. Sie zeigt, dass die Affinität des Enzyms zum Substrat in D_2O erhöht (MICHAELIS-Konstante erniedrigt) wird und damit die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes sich so vergrössert, dass der an sich verlangsamte hydrolytische Zerfall überkompensiert wird. Die Erniedrigung der MICHAELIS-Konstante wird an hochkonzentrierten Methylglucosidlösungen in dem zu erwartenden Ausmass direkt experimentell nachgewiesen. Die erhöhte Konzentration ist durch einen verlangsamten Rückzerfall der Zwischenverbindung Enzym-Substrat in ihre Ausgangskomponenten Enzym + Substrat erklärbar.

Unter denselben Gesichtspunkten ist die Beschleunigung der durch Wasserstoffionen katalysierten hydrolytischen Spaltungen in schwerem Wasser — für Salicin wurde sie hier nachgewiesen — zu erklären. Es ist dadurch sichergestellt, dass auch bei diesen durch Wasserstoffionen katalysierten Reaktionen sich ein Vorgleichgewicht einstellt. Stellt sich ein solches nicht ein, wie dies bei der durch Wasserstoffionen katalysierten Mutarotation der Glucose anzunehmen ist, so ist in D_2O eine Verlangsamung zu erwarten.

Der Befund, dass die durch Wasserstoffionen katalysierte Rohrzuckerspaltung in schwerem Wasser[1]) rascher verläuft als in gewöhnlichem Wasser, legt es nahe, die Versuche in zwei Richtungen auszudehnen. Einmal kann man sehen, ob und inwieweit auch andere durch Wasserstoffionen katalysierte Hydrolysen in D_2O beschleunigt verlaufen. Dies ist in der Tat durch Schwarz und Steiner[2]) für die Spaltung von Methyl- und Äthylacetat festgestellt worden. Andererseits kann man sich fragen, ob auch Hydrolysen, die durch Fermente katalysiert werden, in schwerem Wasser beschleunigt werden. Eine solche Untersuchung ist nicht nur deswegen von Interesse, weil fermentative hydrolytische Spaltungen im gesamten physiologisch-chemischen Geschehen eine grosse Bedeutung besitzen, sondern auch weil man sich bei enzymatischen Spaltungen gegenüber den Spaltungen mit Wasserstoffionen in einer Hinsicht im Vorteil befindet. Dieser besteht darin, dass man aus Untersuchungen über die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von der Konzentration der zu spaltenden Verbindung etwas über die Konzentration der von Michaelis und Menten[3]) postulierten Zwischenverbindung Enzym-Substrat weiss, während man bei den Spaltungen durch Wasserstoffionen über die Konzentration einer etwaigen Zwischenverbindung Wasserstoffion-Substrat noch im Unklaren ist. Da nun aber gerade eine solche Zwischenverbindung Wasserstoffion-Substrat zur Deutung der Beschleunigung in D_2O benutzt wird, so scheint eine Arbeit in dieser Richtung aussichtsreich.

Die bisher veröffentlichten Untersuchungen[4]) haben einen wesentlichen Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten in leichtem und schwerem Wasser bei fermentativen Hydrolysen nicht mit Sicherheit feststellen lassen. In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, dass in Wirklichkeit sowohl Beschleunigungen als auch Hemmungen der Reaktionen in schwerem Wasser vorkommen, und dass eine einheitliche Deutung für dieses Verhalten möglich ist, die auch die Wasserstoffionenkatalyse mit umfasst. Als spezielle Reaktion wurde die Spaltung von β-Glucosiden durch Emulsin gewählt,

---

[1]) Moelwyn-Hughes, E. A. und Bonhoeffer, K. F., Naturwiss. **22** (1934) 174. Moelwyn-Hughes, E. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. [2]) Schwarz, K. und Steiner, H., Akad. Anzeiger. 26. April 1934, Wien. [3]) Michaelis, L. und Menten, M. L., Biochem. Z. **49** (1913) 333. [4]) Steacie, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 6; (B) **28** (1935) 236. Rideal, E. K., Hughes, E. D., Yudkin, J. und Kemp, B. C. L., J. chem. Soc. London **1934**, 1105.

weil man hier bei dem gleichen Ferment eine ganze Reihe von Substraten bekannter Konstitution verwenden kann.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. HELFERICH, der uns die notwendigen Präparate in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, wofür wir bestens danken.

Experimentelles.

Die Spaltung der Glucoside wurde polarimetrisch mit einem 3-Felderapparat nach LANDOLT gemessen. Als Polarimeterrohr diente eine 6·8 cm lange Kapillarröhre (innerer Durchmesser = 0·35 cm, äusserer Durchmesser 1 cm) mit Messingmantel für Wasserumspülung. Zur Temperaturbestimmung wurde durch einen auf den Messingmantel aufgesetzten Turm ein Thermometer in das Heizwasser eingeführt. Temperaturkonstanz wurde durch sorgfältige Regulierung und Kontrolle der Pumpengeschwindigkeit erreicht.

Zur genauen Abmessung kleiner Mengen der Enzymlösungen benutzten wir eine zweimal rechtwinklig gebogene mit Millimeterteilung versehene Kapillarröhre. Diese war in ein Gefäss eingesetzt, an das gleichzeitig ein PREGLscher Druckregler angeschlossen war. Durch Heben bzw. Senken der Gasometerglocke des Druckreglers wurde die Enzymlösung in die Kapillare eingesaugt bzw. mit konstanter Geschwindigkeit in die Glucosidlösung eingedrückt. Einem Flüssigkeitsfaden von 1 cm Länge entsprachen 2·88 mg Enzymlösung.

Das zur Spaltung benutzte Süssmandelemulsin, „Hochwertiges Ferment" (β-Glucosidasewert 9·0), wie auch die Substrate Protocatechualdehyd-β-*d*-glucosid, Phenol-β-*d*-glucosid + 2 H_2O, *p*-Kresol-β-*d*-glucosid, *n*-Butyl-β-*d*-glucosid, β-Methylglucosid + $^1/_2$ H_2O wurden uns von Herrn Prof. HELFERICH freundlichst zur Verfügung gestellt. Salicin, von Merck, wurde aus Wasser und Alkohol umkristallisiert (Smp. 201°).

Leichtes und schweres Wasser (99·2 %) destillierten wir vor ihrer Verwendung mit Alkali-Permanganat im Hochvakuum bei 0°.

Nach Lösen einer bestimmten Gewichtsmenge des Silbersulfid enthaltenden Fermentes wurde vom Ag_2S abzentrifugiert und die klare Lösung über flüssiger Luft aufbewahrt, um sie für mehrere Versuche einer Reihe verwenden zu können. Je nach der Spaltgeschwindigkeit des betreffenden Substrates enthielten die Enzymlösungen verschiedene Mengen Emulsin. In den einzelnen Tabellen sind die jeweils in 1 cm³ Wasser gelösten Mengen angegeben. Da im

Einzelversuch nur kleine Volumina der Enzymlösung gebraucht wurden, empfahl es sich zum besseren Vergleich der Versuchsergebnisse auch für die Versuche in schwerem Wasser Lösungen der Enzyme in H_2O zu verwenden. Die dadurch bedingte Verdünnung des schweren Wassers betrug im Höchstfall 3%.

Die Lösungen der Glucoside in D_2O bzw. H_2O wurden mit Acetat-Essigsäure gepuffert ($p_H = 4{\cdot}7$, 0·5 mol.). Zu diesen Lösungen drückte man aus der mit alkoholischer Kalilauge gereinigten und mit Wasser und Enzymlösung gespülten Messkapillaren eine bestimmte Menge der Fermentlösung, schüttelte und füllte sofort in das vorgewärmte Polarimeterrohr ein. Bei diesem Verfahren konnte die Drehungsänderung kontinuierlich gemessen werden, doch musste auf eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verzichtet werden, denn nach HUDSON und PAINE[1]) verläuft die Spaltung nur dann monomolekular, wenn die bei der Hydrolyse entstehende β-Glucose sofort durch Mutarotation in die Gleichgewichtsglucose umgewandelt wird. Wir extrapolierten deshalb aus unseren Daten über die zeitliche Änderung der Drehung die Anfangsgeschwindigkeiten der Hydrolyse graphisch. Das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten v_{D_2O}/v_{H_2O} wurde berechnet.

Ergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 7 mit einigen Erläuterungen zusammengestellt. Für jedes Glucosid ist ferner in den Fig. 1 bis 7 die zeitliche Änderung der Drehung in D_2O und H_2O in einem Fall aufgezeichnet, der in den Tabellen durch *) kenntlich gemacht ist.

Bei den zeitlich zuerst ausgeführten Versuchen 1 bis 9 der Tabelle 1 wurde mit der Bestimmung der Drehungsänderung erst etwa 20 bis 30 Minuten nach Mischen der Lösungen begonnen, so dass die Anfangsgeschwindigkeiten schwer zu ermitteln waren und die gefundenen Werte deshalb etwas streuen, obgleich die gemessenen Drehungen gut übereinstimmen. Um die Möglichkeit einer Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Vergiftung irgendeiner der benutzten Lösungen auszuschliessen, wurden für die Versuche 6 bis 9 neue Salicinlösungen und eine neue Enzymlösung hergestellt. Das dazu verwendete schwere und leichte Wasser war ein anderes und wurde vorher ebenfalls destilliert.

---

[1]) HUDSON, C. S. und PAINE, H. S., J. Amer. chem. Soc. **31** (1909) 1242.

Tabelle 1. Spaltung des Salicins durch Emulsin.

35·24 mg Salicin gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O + 61·35 mg Natriumacetat + 27·04 mg Eisessig (p_H = 4·7, $m/2$-Acetatgemisch).

Gemischt wurden 0·75 cm³ Lösung mit 14·4 mg Enzymlösung (20 mg/cm³ H_2O) Temp. 30·3° C						v_{D_2O}/v_{H_2O}
H_2O			D_2O			
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.		Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.		
1	3·60	Mittel 3·71	3	2·48	Mittel 2·31	0·62
2	3·90		6	2·20		
4	3·79		8	2·22		
5	3·42		9	2·34		
7	3·84					
Eine Probe enthielt 0·9 cm³ Lösung + 14·4 mg Enzymlösung (20 mg/cm³ H_2O) Temp. 29·8° C						
10*)	2·89		11*)	1·90		0·66

Fig. 1. Spaltung des Salicins (K_M = 0·017 bis 0·035) durch Emulsin (vgl. Tabelle 1, Nr. 10 und 11).

Nachdem wir gefunden hatten, dass beim β-Methylglucosid die Spaltung in D_2O rascher verlief, wiederholten wir die Messungen beim Salicin (Tabelle 1, Nr. 10 und 11, Fig. 1). In diesen beiden Bestimmungen erfolgten die ersten Ablesungen schon nach 9 bzw. 12 Minuten, so dass der hier für das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten angegebene Wert der richtigere sein dürfte.

Tabelle 2.

Spaltung des Protocatechualdehyd-β-d-glucosids durch Emulsin.

40 mg Glucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O + 61·35 mg Natriumacetat + 27·04 mg Eisessig (p_H = 4·7, $m/2$-Acetatgemisch). Temperatur 30·0°. Gemischt wurden 0·9 cm³ Lösung mit 25·92 mg Enzymlösung (2·017 mg/cm³).

H_2O		D_2O		
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	v_{D_2O}/v_{H_2O}
1*) 3	3·35 3·36	2*)	2·28	0·68

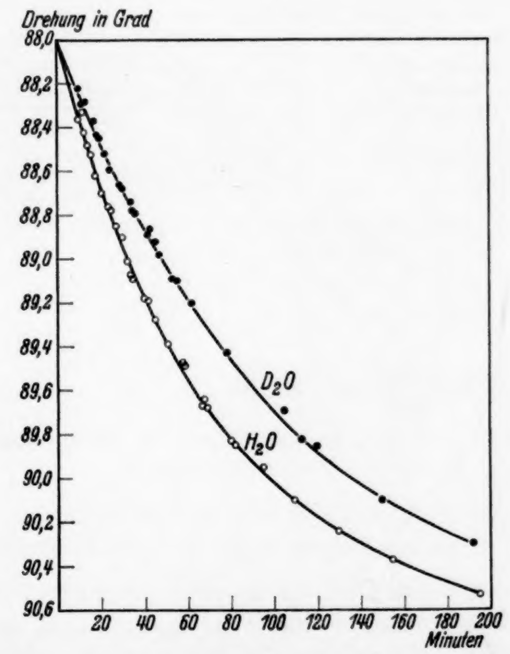


Fig. 2. Spaltung von Protocatechualdehyd-β-d-glucosid durch Emulsin (vgl. Tabelle 2, Nr. 1 und 2).

Die beim Salicin gefundene Verlangsamung der hydrolytischen Spaltung in D_2O steht im Gegensatz zu dem von STEACIE [1]) gefundenen Effekt einer kleinen Beschleunigung in D_2O, auf dessen Realität

[1]) STEACIE, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 236.

aber dieser Autor angesichts der Kleinheit der von ihm verwandten D_2O-Mengen keinen Nachdruck legt. Was die Ursache für die bei ungefähr denselben Konzentrationen gefundene Beschleunigung war konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden.

Tabelle 3.

Spaltung des Phenol-β-d-glucosids mit Emulsin.

28 mg Glucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O + 61·35 mg Acetat + 27·04 mg Eisessig (p_H=4·7, m/2-Acetatgemisch). Temperatur 30·0°. 0·9 cm³ dieser Lösung wurden gemischt mit 28·8 mg Enzymlösung (40 mg/cm³ H_2O).

H_2O		D_2O		
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	v_{D_2O}/v_{H_2O}
1 3 4*)	2·01 1·90 2·01 } Mittel 1·97	2 5*)	1·50 1·40 } Mittel 1·45	0·74

Die Versuche wurden wiederholt mit einer Lösung, die 25 mg Glucosid in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O enthielt.

6 8	1·71 2·17 } Mittel 1·94	7	1·46	0·75

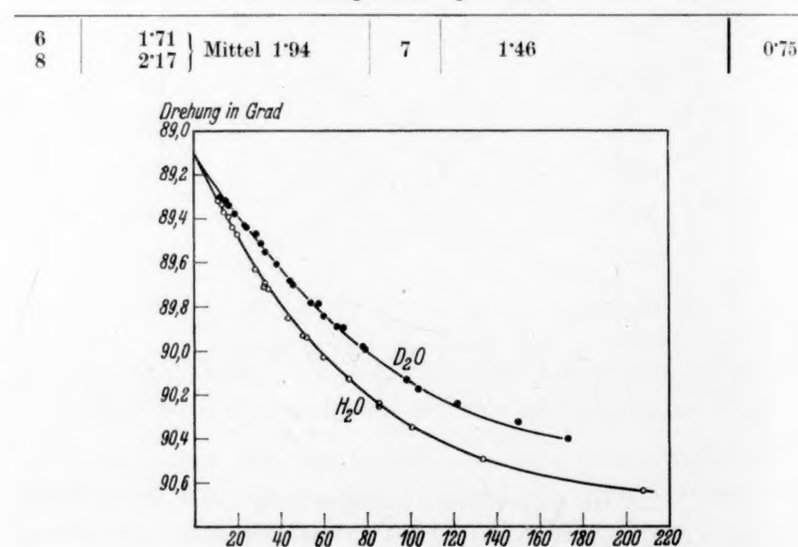


Fig. 3. Spaltung von Phenol-β-d-glucosid (K_M= 0·04 bis 0·065) durch Emulsin (vgl. Tabelle 3, Nr. 4 und 5).

Tabelle 4. Spaltung des *p*-Kresol-β-*d*-glucosids mit Emulsin.

15 mg Glucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O + 61·35 mg Acetat + 27·04 mg Eisessig (p_H = 4·7, *m*/2-Acetatgemisch). Temperatur 30·0°. Gemischt wurden 0·9 cm³ der Lösung mit 28·8 mg Enzymlösung (40 mg/cm³ H_2O).

H_2O		D_2O		
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	v_{D_2O}/v_{H_2O}
1*) 3	0·425 0·398 } Mittel 0·41	2*)	0·348	0·85

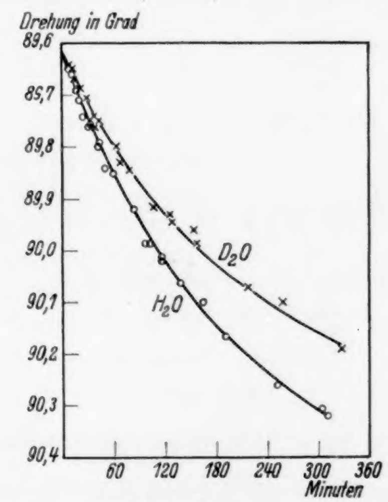


Fig. 4. Spaltung von *p*-Kresol-β-*d*-glucosid (K_M = 0·14) durch Emulsin (vgl. Tabelle 4, Nr. 1 und 2).

Beim *p*-Kresolglucosid musste die Konzentration wegen dessen geringer Löslichkeit ziemlich klein gewählt werden.

Tabelle 5. Spaltung von *n*-Butyl-β-*d*-glucosid mit Emulsin.

50 mg Glucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O + 61·35 mg Acetat + 27·04 mg Eisessig (p_H = 4·7, *m*/2-Acetatgemisch). Temperatur 30·0°. 0·9 cm³ dieser Lösung gemischt mit 28·8 mg Enzymlösung (40 mg/cm³ H_2O).

H_2O		D_2O		
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	v_{D_2O}/v_{H_2O}
1 3*)	2·36 2·42 } Mittel 2·39	2 4*)	2·41 2·55 } Mittel 2·48	1·04

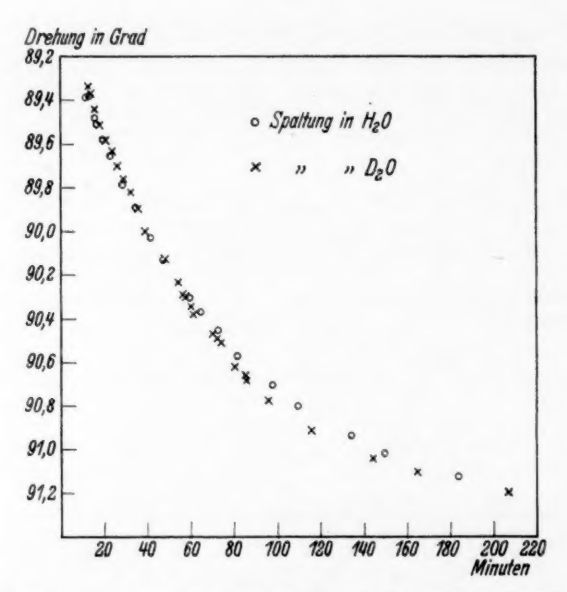


Fig. 5. Spaltung von n-Butyl-β-d-glucosid ($K_M = 0{\cdot}22$) mit Emulsin (vgl. Tabelle 5, Nr. 3 und 4).

Tabelle 6.

Spaltung des β-Methylglucosids mit Emulsin.

50 mg Methylglucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O 0·221 mol. Lösung + 61·35 mg Acetat + 27·04 mg Eisessig ($p_H = 4{\cdot}7$, $m/2$-Acetatgemisch). Temperatur 29·82°. Gemischt wurden 0·9 cm³ Lösung mit 28·8 mg Enzymlösung (40 mg/cm³ H_2O).

H_2O		D_2O		v_{D_2O}/v_{H_2O}	
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.		
1*)	0·525	2*	0·654	1·25	Mittel 1·27
3	0·515	4	0·610	1·18	
5	0·397	6	0·551	1·39	

Für die Versuche 1 und 3 bzw. 2 und 4 wurden Proben derselben Lösung verwendet. Die Enzymlösung war in allen Versuchen dieselbe. Bei den Versuchen 5 und 6 hatte sie infolge längeren Stehens schon an Wirksamkeit eingebüsst.

Tabelle 7. Spaltung einer konzentrierteren Lösung von β-Methylglucosid durch Emulsin.

300 mg Glucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O 1·09 mol. Lösung + 61·35 mg Acetat + 27·1 mg Eisessig ($p_H = 4·7$). Temperatur 30·0°. 0·9 cm³ dieser Lösung gemischt mit 28·8 mg Enzymlösung (80 mg/cm³ H_2O).

H_2O		D_2O		v_{D_2O}/v_{H_2O}
Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	Vers.-Nr.	Anfangsgeschwindigkeit Dreh.-Änderung · 100 in Grad/Min.	
1 3*) 5	3·40 3·26 3·11 } Mittel 3·28	2 4*)	3·12 3·06 } Mittel 3·09	0·94

Bei den in den Tabellen 1 bis 7 mitgeteilten Ergebnissen wurde wie eingangs erwähnt, die Mutarotation nicht berücksichtigt. Wir führten deshalb beim Phenol- und n-Butylglucosid noch Messungen durch, bei denen diese Berücksichtigung geschah. Aus dem in einen Thermo-

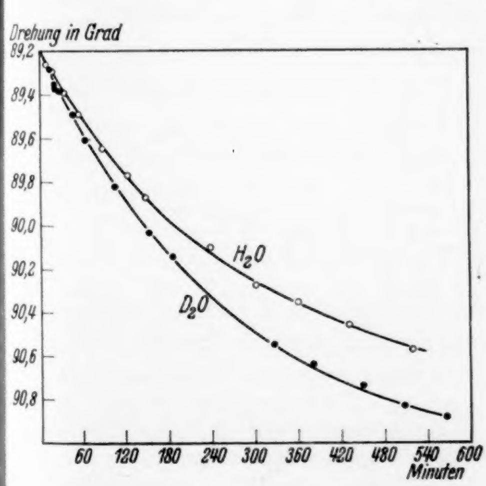


Fig. 6. Spaltung einer etwa 5% igen β-Methylglucosidlösung ($K_M = 0·60$ bis 1·12) durch Emulsin (vgl. Tabelle 6, Nr. 1 und 2).

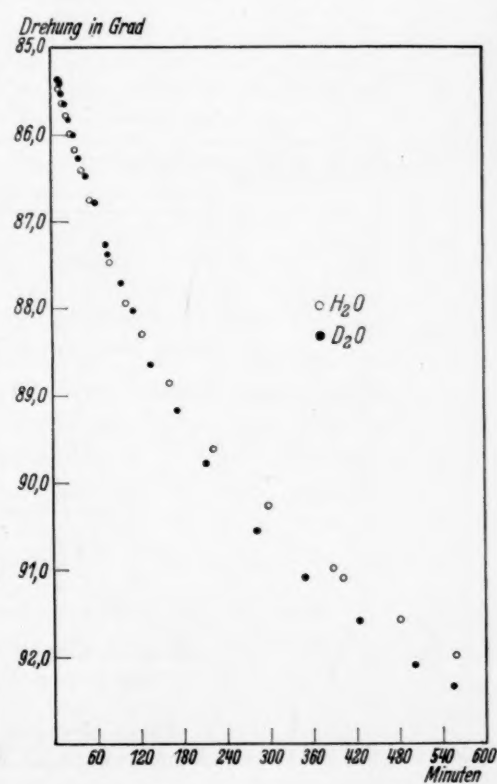


Fig. 7. Spaltung einer hochkonzentrierten β-Methylglucosidlösung ($K_M = 0·60$ bis 1·12) durch Emulsin (vgl. Tabelle 7, Nr. 3 und 4).

staten (30·0° C) eingesetzten Reaktionsgemisch wurden nach bestimmten Zeiten Proben von 0·2 cm³ entnommen, durch Zugabe von 20 mg Kaliumcarbonat die Reaktion gestoppt und dadurch gleichzeitig die Mutarotation vervollständigt. Die Drehungen der einzelnen Proben wurden in einem Mikropolarimeterrohr von 5 cm Länge bestimmt. Aus den in den Tabellen 8 und 9 mitgeteilten Ergebnissen ersieht man, dass beim Phenolglucosid die Spaltung in D_2O ebenfalls langsamer verläuft als in H_2O und beim Butylglucosid die Spaltungsgeschwindigkeiten praktisch gleich sind. Die Glucosidkonzentrationen waren dieselben wie bei den früheren Spaltungen.

Tabelle 8. Spaltung des Phenol-β-d-glucosids unter Berücksichtigung der Mutarotation.

25 mg Phenolglucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O + 30·7 mg Acetat + 13·3 mg Eisessig (p_H = 4·7, m/5-Acetatgemisch). Diese Lösung wurde mit 23 mg Enzymlösung (40 mg/cm³ H_2O) gespalten. Jede Probe (0·2 cm³) nach der Zeit t durch 20 mg Kaliumcarbonat abgestoppt. Temperatur 30·0°.

Lösungsmittel	Anfangsdrehung (gemessen) in Grad	Drehung in Grad nach:			
		20′	40′	80′	160′
H_2O	0·66	1·22	1·43	1·63	1·82
D_2O	0·66	1·05	1·28	1·55	1·74

Tabelle 9. Spaltung des n-Butylglucosids mit Emulsin unter Berücksichtigung der Mutarotation.

50 mg Glucosid gelöst in 1 cm³ H_2O bzw. D_2O. (Im übrigen gelten die in Tabelle 8 gemachten Angaben.)

Lösungsmittel	Drehung in Grad nach:			
	20′	40′	80′	150′
H_2O	1·14	1·54	1·95	2·14
D_2O	1·13	1·48	1·94	2·15

Wir legen den in Tabelle 3 und 5 mitgeteilten Ergebnissen grösseren Wert bei, da dort die Messgenauigkeit an und für sich schon grösser war und auch viel mehr Punkte bestimmt werden konnten.

Diskussion der Versuchsergebnisse und experimentelle Beweise für ihre Deutung.

Betrachtet man die in Tabelle 10 zusammengestellten Geschwindigkeitsverhältnisse v_{D_2O}/v_{H_2O} für die verschiedenen Glucoside, so ist zunächst festzustellen, dass die untersuchten Substrate in dem

untersuchten Konzentrationsbereich bald langsamer, bald rascher in D_2O gespalten werden. Die Substrate sind in der Tabelle in der Reihenfolge steigender Geschwindigkeitsverhältnisse v_{D_2O}/v_{H_2O} zusammengestellt.

Tabelle 10.

Substrate	Geschw.-verhältnis v_{D_2O}/v_{H_2O}	MICHAELIS-konstante in H_2O K_M (Mol)	Enzymwerte nach HELFERICH für Rohferment β-Glucosidasewert 1·25
Salicin	0·66	0·017—0·035[1])	1·86[2])
Protocatechualdehydglucosid	0·68	—	10[3])
Phenolglucosid	0·74	0·04—0·065[1])	0·34[2])
p-Kresolglucosid	0·85	0·14[4])	0·12[2])
n-Butylglucosid	1·04	0·22[4])	0·25[5])
β-Methylglucosid	1·27	0·60—1·12[1]) 1·23[4]) in D_2O: 0·63[4])	0·04[6])

Ordnet man die Substrate nach den von HELFERICH angegebenen Enzymwertigkeiten, welche ein ungefähres Mass für die Wirksamkeit des Emulsins ihnen gegenüber sind, so stimmt diese Reihenfolge mit der in der Tabelle 10 durchgeführten einigermassen überein. Bei genauerer Betrachtung allerdings ist kein Parallelismus festzustellen, denn für Protocatechualdehydglucosid mit einer sehr hohen Wertigkeit ist das Geschwindigkeitsverhältnis v_{D_2O}/v_{H_2O} nur wenig von dem des Salicins verschieden, sogar noch etwas grösser. Ein weiterer Unterschied liegt beim *p*-Kresolglucosid und *n*-Butylglucosid vor. Beim Kresolglucosid mit der kleineren Wertigkeit ist das Geschwindigkeitsverhältnis kleiner als beim Butylglucosid mit der grösseren Wertigkeit. Ein ausnahmsloser Zusammenhang ist auch nicht zu erwarten, weil die benutzten Wertigkeiten für jedes Substrat in verschiedener Weise von der Konzentration desselben abhängen.

---

[1]) WILLSTÄTTER, R., KUHN, R. und SOBOTKA, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **129** (1923) 33. [2]) HELFERICH, B. und SCHEIBER, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **226** (1934) 272. — Die Lösungen waren an Substrat etwa 0·05 mol. [3]) HELFERICH, B., SCHEIBER, H., STREECK, R. und VORSATZ, F., Liebigs Ann. Chem. **518** (1935) 211. — Die Lösungen waren an Substrat etwa 0·05 mol. [4]) Siehe weiter unten. [5]) Nach einer persönlichen Mitteilung. [6]) HELFERICH, B., GOOTZ, R. und SPARMBERG, G., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **205** (1932) 201. — Dieser Wert wurde aus der unten zitierten Arbeit auf den β-Glucosidasewert 1·25 umgerechnet. Die Lösung war an Substrat 0·14 mol.

Diese Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit eines Fermentes von der Konzentration des Substrates ist von MICHAELIS und MENTEN[1]) unter der Annahme gedeutet worden, dass sich aus Enzym und Substrat zunächst eine Zwischenverbindung bildet, die dann weiter zerfällt. Bedeuten E das Enzym, S das Substrat, ES die Verbindung Substrat-Enzym, A und B die Spaltprodukte des Substrates, so gilt nach MICHAELIS und MENTEN folgendes Reaktionsschema:

$$1.\quad E+S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \tag{1}$$

$$2.\quad ES \xrightarrow[k_3]{} A+B+E \tag{2}$$

Die Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten geht aus dem Schema hervor. Für die Geschwindigkeit der Hydrolyse erhält man daraus:

$$v = k_3 \frac{[e][s]}{[s]+(k_2+k_3)/k_1} \tag{3}$$

wobei $[e]$ die gesamte Enzymkonzentration, und $[s]$ die Substratkonzentration (die viel grösser als $[e]$ sein soll) bedeutet. $(k_2+k_3)/k_1$ wird als MICHAELIS-Konstante K_M bezeichnet. In dem speziellen Fall, dass k_2 gross gegen k_3 ist und sich ein Vorgleichgewicht einstellt, was der ursprünglichen MICHAELIS-MENTENschen Auffassung entspricht und was wir hier der Diskussion zunächst zugrunde legen wollen, erhält $K_M = k_2/k_1$ die Bedeutung der Dissoziationskonstanten der Enzym-Substratverbindung.

Ist $[s]$ gross gegen K_M, so reduziert sich die Gleichung (3) auf:

$$v = k_3[e]. \tag{4}$$

Ist $[s]$ aber klein gegen K_M, so erhält man:

$$v = (k_1/k_2)\cdot k_3[e]\,[s]. \tag{5}$$

In Gleichung (4) ist v gleich der Maximalgeschwindigkeit V, die bei gegebener Enzymkonzentration nach Gleichung (3) überhaupt erreicht werden kann. In diesem Fall ist alles Ferment mit Substrat gesättigt.

Wie aus einer Betrachtung der Gleichung (3) hervorgeht, gibt K_M die Konzentration an, bei der die halbe Maximalgeschwindigkeit erreicht wird. Je grösser K_M ist, desto höhere Substratkonzentrationen sind notwendig, um eine Sättigung des Enzyms zu erreichen.

Die beiden Grenzfälle (4) und (5) sind in unseren Versuchen annähernd verwirklicht beim Salicin und beim β-Methylglucosid, deren

[1]) MICHAELIS, L. und MENTEN, M. L., Biochem. Z. **49** (1913) 333.

MICHAELIS-Konstanten aus Tabelle 10 zu entnehmen sind. Beim Salicin, wo unter den Versuchsbedingungen Sättigung vorliegt, kann die gefundene Verlangsamung der Spaltung nur durch eine Verkleinerung von k_3 erklärt werden. Die einfachste Annahme ist die, dass bei jedem Substrat, sofern dessen Konzentration so hoch gewählt werden kann, dass Sättigung erreicht ist ($x \gg K_M$), das Geschwindigkeitsverhältnis v_{D_2O}/v_{H_2O} ungefähr gleich ist. Bei genügend hoher Substratkonzentration tritt in schwerem Wasser stets eine Verlangsamung der Spaltung auf, die für alle Substrate etwa gleich gross ist. Dieser Fall ist ausser bei Salicin aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei Protocatechualdehydglucosid realisiert, dessen MICHAELIS-Konstante noch nicht gemessen ist. In der Tat finden wir hier ein ungefähr gleiches Geschwindigkeitsverhältnis 0·67.

Um diese Auffassung zu beweisen, haben wir versucht, beim β-Methylglucosid, das den anderen Grenzfall darstellt und bei den gewöhnlichen Konzentrationen in schwerem Wasser schneller als in leichtem gespalten wird, durch Erhöhen der Konzentration das Geschwindigkeitsverhältnis so zu verkleinern, dass es eventuell kleiner als Eins wird. In der Tat ist uns dies gelungen, wie die in Tabelle 7 wiedergegebenen Zahlen und Fig. 7 zeigen. Allerdings ist, wie Fig. 7 zeigt, nur das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten etwas kleiner als Eins. Mit fortschreitender Spaltung wird die Geschwindigkeit in D_2O wieder grösser als in H_2O, was mit der Erniedrigung der Substratkonzentration zusammenhängen dürfte.

Untersucht man genügend fern vom Sättigungsgebiet, z. B. Methylglucosid bei normalen Konzentrationen, so gilt Gleichung (5) Es ist deshalb eine besondere Überlegung notwendig, um den Einfluss des schweren Wassers auf die drei Geschwindigkeitskonstanten zu übersehen. Da insgesamt eine Erhöhung von $k_1 \cdot k_3/k_2$ in schwerem Wasser beobachtet wird, k_3 aber, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, in D_2O stets beträchtlich erniedrigt wird, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, dass $k_2/k_1 = K_M$ kleiner wird und zwar in einem Ausmass, dass es die Verkleinerung von k_3 sogar überkompensiert. In schwerem Wasser wird die MICHAELIS-Konstante erniedrigt, die Affinität zwischen Enzym und Substrat somit erhöht.

Die Grösse dieser Erniedrigung der MICHAELIS-Konstanten kann aus Gleichung (5) berechnet werden, wenn man annimmt, dass die Erniedrigung von k_3 für alle Substrate stets dieselbe und gleich dem

beim Salicin und Protocatechualdehydglucosid gefundenen Geschwindigkeitsverhältnis $v_{D_2O}/v_{H_2O} = 0{\cdot}67$ ist. Dann erhält man aus dem in Tabelle 6 für β-Methylglucosid angegebenen Wert $v_{D_2O}/v_{H_2O} = 1{\cdot}27$ für das Verhältnis der MICHAELIS-Konstanten des Methylglucosids $K_{M(D_2O)}/K_{M(H_2O)} = 0{\cdot}53$. Dieser Wert ist allerdings unter der Voraussetzung berechnet, dass Methylglucosid bei dieser Konzentration schon den Grenzfall darstellt.

Wir haben nun aus den beim Methylglucosid bei zwei verschiedenen Konzentrationen vorliegenden Messungen (bei jeder Konzentration wurden die vier ersten Werte benutzt) die MICHAELIS-Konstanten in leichtem und schwerem Wasser und deren Verhältnis bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der Spaltung in der konzentrierteren Lösung des Glucosids die Enzymmenge verdoppelt war. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Enzymmenge direkt proportional ist, berechneten wir aus Tabelle 7 die Anfangsgeschwindigkeiten, die nun mit jenen aus Tabelle 6 vergleichbar sind. Nach dem weiter unten angegebenen Verfahren erhalten wir für die MICHAELIS-Konstante in H_2O 1·23 Mol und in D_2O 0·63 Mol. Der in Wasser gefundene Wert stimmt gut mit dem von WILLSTÄTTER, KUHN und SOBOTKA[1]) mit Süssmandelemulsin erhaltenen Wert 1·12 überein. Das Verhältnis der MICHAELIS-Konstanten $K_{M(D_2O)}/K_{M(H_2O)}$ ist demnach 0·51, was den obigen Wert 0·52 bestätigt. Die Genauigkeit der Übereinstimmung ist besser, als zu erwarten war.

Macht man die einfachste Voraussetzung, dass die Veränderung der MICHAELIS-Konstante durch D_2O bei verschiedenen Substraten stets in gleicher Weise erfolgt, so sollte man auch in diesem Gebiet ein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis von etwa 1·27 erwarten.

Die beobachtete Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in schwerem Wasser beruht also auf einer Erhöhung der Konzentration der Zwischenverbindung Enzym-Substrat. Ob diese Erhöhung dadurch bewirkt wird, dass die Assoziationsgeschwindigkeit, d. h. k_1 vergrössert wird, oder ob die Rückzerfallsgeschwindigkeit, also k_2 verkleinert wird, lässt sich aus den Versuchen nicht entscheiden. Aus allgemeinen Gründen ist es aber bei weitem wahrscheinlicher, dass die Zerfallsgeschwindigkeit in D_2O erniedrigt wird.

Wir haben also zwei Einflüsse des schweren Wassers auf die Spaltgeschwindigkeit zu unterscheiden: der eine Effekt erniedrigt

[1]) WILLSTÄTTER, R., KUHN, R. und SOBOTKA, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **129** (1923) 33.

die hydrolytische Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substratverbindung, der andere, und zwar grössere Effekt erhöht die Affinität Enzym-Substrat.

Im Zwischengebiet, das für alle anderen untersuchten Substrate zutrifft, gilt Gleichung (3). Hier müssen wir einen allmählichen Übergang von einer Hemmung durch D_2O zu einer Beschleunigung erwarten, was die Versuchsergebnisse auch bestätigen. Je grösser K_M ist, eine um so grössere Rolle wird die Beeinflussung der MICHAELIS-Konstante, d. h. der Affinität des Enzym zum Substrat durch D_2O spielen. Die Reihenfolge zunehmender Geschwindigkeitsverhältnisse bei gleichen molaren Substratkonzentrationen wird die Reihenfolge zunehmender MICHAELIS-Konstanten sein. Dies ist in der Tat in den Versuchen in vollkommener Weise erfüllt.

Um dies zu zeigen, mussten noch zusätzliche Messungen für die MICHAELIS-Konstanten von *p*-Kresol- und *n*-Butylglucosid durchgeführt werden, da hier die Angaben über die Enzymwerte, wie oben erwähnt, zunächst zu Fehlschlüssen führten.

Beim *p*-Kresolglucosid konnten wegen dessen geringer Löslichkeit nur sehr niedrige Konzentrationen gewählt werden. Deshalb führten wir, um auch hier noch genaue Werte zu erhalten, die Bestimmungen in einem normalen 1 dm-Rohr aus. Die Glucosidkonzentrationen wurden zwischen 24·22 und 179·5 mg/7 cm³ Pufferlösung ($p_H = 4·7$, $m/2$-Acetatgemisch) variiert. Diese Lösungen wurden mit 0·2 cm³ Enzymlösung (40 mg/cm³ H_2O) gespalten.

n-Butylglucosid ist sehr gut löslich. Die Substratmengen wurden von 19·6 mg bis 231·5 mg/cm³ Lösung geändert. Dabei wurde angenommen, dass sich Butylglucosid ohne wesentliche Kontraktion in Wasser löst. Die Lösungen waren ebenfalls gepuffert ($p_H = 4·7$, $m/2$-Acetatgemisch). 1 cm³ der Lösung wurde mit 26 mg Enzymlösung (16 mg/cm³ Wasser) gespalten. Die Temperatur betrug in beiden Fällen 30·0°.

In Fig. 8 sind die Anfangsgeschwindigkeiten v der Spaltung (Drehungsänderung ·100 in Grad/min) gegen die Quotienten aus diesen Geschwindigkeiten, dividiert durch die Substratkonzentrationen x (Mol/Liter Lösung) aufgetragen. Die Maximalgeschwindigkeiten V und die MICHAELIS-Konstanten K_M werden aus den Abschnitten, welche die durch die Punkte gelegten Geraden auf den Achsen abschneiden, bestimmt. Diese Abschnitte entsprechen V

und V/K_M. Für p-Kresolglucosid ist $K_M = 0{\cdot}14$ Mol und für n-Butylglucosid $0{\cdot}22$ Mol.

Betrachtet man die chemische Konstitution der verschiedenen Substrate, so sieht man, dass diejenigen mit phenolischem Aglucon bei unseren Versuchen in D_2O langsamer als in H_2O gespalten werden, die mit alkoholischem Aglucon rascher. Dies hängt eben damit zusammen, dass die Michaelis-Konstanten für phenolische Glucoside kleiner sind als für alkoholische.

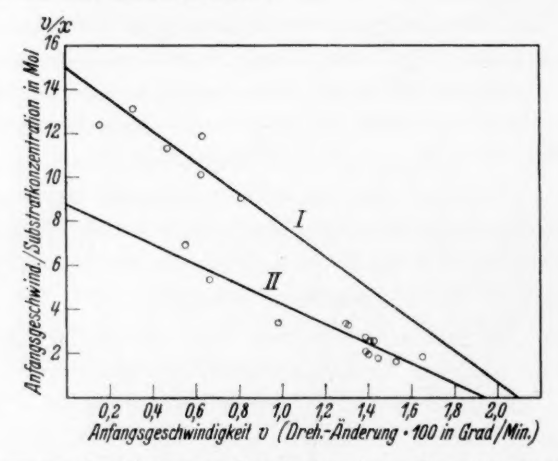


Fig. 8. Bestimmung der Michaelis-Konstanten des p-Kresolglucosids (I) und des n-Butylglucosids (II).

Bemerkungen zur Wasserstoffionenkatalyse.

Unter demselben Gesichtspunkt lassen sich auch die Erscheinungen bei der Wasserstoffionenkatalyse verstehen. Das Wasserstoffion hat eine verhältnismässig sehr geringe Affinität zum Substrat. Bildet sich auch hier eine Zwischenverbindung analog zu der von Michaelis-Menten angenommenen, indem sich ein Vorgleichgewicht:

$$[H^+] + [\text{Substrat}] \rightleftarrows [H^+ \cdot \text{Substrat}]$$

einstellt, so sollte man stets eine Beschleunigung in D_2O finden. Dies zeigen neben den bereits in der Einleitung erwähnten Versuchen Spaltungsversuche durch Wasserstoffionen an Salicin, die wir ausführten.

Die Säurespaltung des Salicins ist polarimetrisch bei kleinen Mengen nur schwer zu bestimmen, weil das bei der Reaktion entstehende Saliretin mit dem Wasser eine milchig trübe Suspension

bildet, die während mehrerer Stunden keine Messung gestattet. Da es sich nur darum handelte festzustellen, ob Salicin durch Deuteriumionen rascher gespalten wird als durch H^+-Ionen, führten wir nur eine Messung mit einer 5%igen Salicinlösung in $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 bei 74° C durch. Nach 22·5 Stunden betrug die Drehungsänderung in H_2O 0·81° und in D_2O 1·25°. Das Verhältnis v_{D_2O}/v_{H_2O} ist demnach ungefähr 1·55.

Ersetzen wir also beim Salicin das Ferment, das eine hohe Affinität zum Substrat besitzt, durch das Wasserstoffion mit einer geringen Affinität, so wandelt sich die dort gefundene Verlangsamung in D_2O hier in eine Beschleunigung um.

Man könnte nun annehmen, dass wegen der geringen Affinität des Wasserstoffions alle Wasserstoffionenkatalysen in D_2O schneller verlaufen müssten als in H_2O. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt die Wasserstoffionenkatalyse der Mutarotation von Glucose[1]). Dies hängt mit folgendem Umstand zusammen: Wir haben bisher bei unserem Reaktionsschema stets angenommen, dass sich ein wirkliches Vorgleichgewicht einstellt und dass k_2 gross gegenüber k_3 ist. In der Tat wäre die bisherige Deutung auch nicht möglich gewesen, wenn wir nicht mindestens angenommen hätten, dass k_2 mit k_3 vergleichbar gross ist. Es wird nun aber auch Fälle geben, in denen das Zwischenprodukt so schnell weiterreagiert, dass ein Rückzerfall in die Ausgangsstoffe nicht mehr in Frage kommt, d. h. dass k_2 klein gegenüber k_3 wird. In diesem Fall, den wir für die Mutarotation annehmen können, erhalten wir an Stelle von Gleichung (3) folgende Gleichung:

$$v = k_1 \cdot [e]\,[s] \tag{6}$$

und damit die Möglichkeit, die Verlangsamung in D_2O durch eine Verkleinerung von k_1 zu erklären.

Der „Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts“, die dem einen von uns ein Stipendium gewährte, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1]) Moelwyn-Hughes, E. A. und Bonhoeffer, K. F., Naturwiss. **22** (1934) 174. Moelwyn-Hughes, E. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. Wynne-Jones, W. F. K., J. chem. Physics **2** (1934) 381.

Bücherschau.

Reimann, A. L., Thermionic Emission. London: Chapman & Hall 1934. 324 S. 64 Abb. im Text. Geb. 21.— sh.

Das vorliegende Buch ist die erste grössere zusammenfassende Darstellung auf dem Gebiet der Glühelektroden, die nach dem von SCHOTTKY, ROTHE und SIMON im Handbuch der Experimentalphysik 1928 erschienenen Artikel herausgegeben worden ist. Da die Physik der Glühelektroden in der Zwischenzeit beträchtliche theoretische und experimentelle Fortschritte aufzuweisen hat, war eine gründliche Neubearbeitung des Stoffes, die den Erkenntnissen der letzten Jahre Rechnung trägt, sehr erwünscht.

Der Verfasser gibt zunächst im ersten Kapitel einen allgemeinen Überblick, in welchem er die verschiedenen glühelektrischen Erscheinungen und Gesetzmässigkeiten schildert. Im zweiten Kapitel behandelt er die Emission reiner Metalle, wobei er eine, wenn auch nicht ganz vollständige so doch recht nützliche Zusammenstellung der bisher ermittelten Emissionseigenschaften reiner Metalle bringt. Das dritte Kapitel behandelt die Elektronenemission von Metallen, die mit Oberflächenschichten bedeckt sind; hierbei werden auch die an solchen Oberflächen auftretenden Feldeffekte, allerdings etwas knapp, besprochen. Das vierte Kapitel befasst sich mit den Oxydkathoden. Das fünfte enthält eine neuzeitliche, allgemeine Theorie der Elektronenemission. Leider fehlt hier bei der Besprechung der anomalen Werte der Mengenkonstanten A die von SCHOTTKY entwickelte Theorie der Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials, die in den letzten Jahren auch direkte experimentelle Stützen erhalten hat. Im sechsten Kapitel schliesslich wird die Ionenemission behandelt.

Wie bereits erwähnt, ist der Verfasser bemüht nicht nur die experimentellen Befunde, sondern auch die theoretischen Zusammenhänge von neuzeitlichen Gesichtspunkten aus zu schildern; nach der Auffassung des Referenten allerdings etwas einseitig, so dass einige bemerkenswerte Ansätze und Ergebnisse zu kurz kommen. Trotzdem kann man das vorliegende Buch für das Studium der Glühelektrodenemission bestens empfehlen, da es unter den zur Zeit vorhandenen Büchern über dieses Gebiet wohl den modernsten und vollständigsten Überblick gibt.

Suhrmann.

De Boer, J. H., Electron Emission and Adsorption Phenomena. Cambridge: At the University Press, 1935. 398 S. 150 Abb. im Text. Geb. 21.— sh.

Bei der Erforschung der Elektronenemission hat sich in den letzten Jahren ergeben, dass nicht etwa die reinen Metalloberflächen, sondern vielmehr die mit adsorbierten Fremdatomen verunreinigten Oberflächen theoretisch besonders bemerkenswerte und technisch wichtige Eigenschaften aufweisen. Im allgemeinen sind die verschiedenen physikalischen Eigenschaften solcher Oberflächen getrennt untersucht worden. Der Verfasser des obigen Buches, der selbst auf diesem Gebiet zahlreiche Erfahrungen gesammelt hat, unternimmt nun den interessanten Versuch, das verschiedenartige physikalische Verhalten der mit adsorbierten Fremdatomen versehenen Substanzen von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten; er

stellt sich die Aufgabe, die bei der Adsorption auftretenden Erscheinungen mit den glühelektrischen und lichtelektrischen Eigenschaften, der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit, sowie dem Sperrschichtphotoeffekt in Verbindung zu bringen.

Im ersten Kapitel gibt der Verfasser in gedrängter Form einen klaren Überblick über die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenemission reiner Metalloberflächen. Das zweite Kapitel enthält eine Übersicht über die Natur der Adsorptionskräfte. Das dritte und das vierte Kapitel behandeln die Adsorption elektropositiver und elektronegativer Metalle auf Metalloberflächen. Im fünften und sechsten Kapitel wird der Einfluss adsorbierter elektropositiver und elektronegativer Substanzen auf die lichtelektrische und glühelektrische Elektronenemission besprochen. Das siebente und achte Kapitel befassen sich mit der Lichtabsorption von Materie im freien und adsorbierten Zustand. Das neunte Kapitel behandelt den selektiven lichtelektrischen Effekt und seine Ursachen. Im zehnten Kapitel bespricht der Verfasser die Methoden der Erzeugung adsorbierter Alkaliatome im Innern eines Kristallgitters und im elften Kapitel ihren Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit der Alkalihalogenide und verwandte Erscheinungen. Das zwölfte Kapitel enthält die elektronische Leitfähigkeit anderer Verbindungen und deren Beeinflussung durch Lichtbestrahlung. Im dreizehnten Kapitel werden die zusammengesetzten Photokathoden und im vierzehnten die mit diesen verwandten Oxydkathoden besprochen. Das fünfzehnte Kapitel schliesslich befasst sich mit der Elektronenemission in dielektrischen Zwischenschichten und in Sperrschichten.

Die obige Übersicht lässt erkennen, dass der Verfasser einen umfangreichen Stoff zu bewältigen hatte, den er von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus in geistvoller Weise behandelt. Wenn sich die Fachleute auf den betreffenden Gebieten auch nicht in jeder Hinsicht mit den Ansichten des Verfassers einverstanden erklären werden, so werden sie seinen Ausführungen doch mit grossem Interesse folgen und reichen Nutzen aus dem Studium des Buches ziehen. Für den Chemiker, der sich mit reaktionskinetischen und elektrochemischen Problemen der Oberflächenchemie befasst, kann die Lektüre dieses Buches von grossem Wert sein, denn es macht ihn auf Vorgänge aufmerksam, die in der Oberflächenchemie sicherlich eine wesentliche Rolle spielen. *Suhrmann.*

Randall, The Diffraction of X-Rays. London: Chapman & Hall 1934. XII, 290 S. 197 Abb. im Text. 21/— s.

Neben den zahlreichen Darstellungen über Röntgenstrahlen und Kristalle wird in diesem Buche in erster Linie die Beugung von Röntgenstrahlen und Elektronen an amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen besprochen. Immerhin findet es der Verfasser für richtig (und der Referent kann ihm darin nur zustimmen), in einem kurzen einleitenden Kapitel einen Auszug aus den Ergebnissen der Röntgenstrahlbeugung an Kristallen zu bringen. Ein sehr interessanter und willkommener Abschnitt über die Beugung von Röntgenstrahlen an Mikrokriställchen bespricht dieses wichtige aber bisher eigentlich viel zu wenig dargestellte Gebiet mit einer dem Rahmen des Ganzen angepassten Ausführlichkeit.

Dann erst wendet sich der Verfasser seinem eigentlichen Thema zu und beginnt mit der Beugung von Röntgenstrahlen und Elektronen durch Gase und

Dämpfe. Hier wird zunächst die Theorie des Atomformfaktors ihrer Wichtigkeit entsprechend recht ausführlich geschildert, dann die von Debye und Ehrenfest entwickelte Theorie der Streuung an Molekülen. Es folgt eine durch zahlreiche Originalkurven und Diagramme illustrierte ausführliche Darstellung der experimentellen Ergebnisse, wie sie von Debye und seinen Mitarbeitern mit Röntgenstrahlen, von Mark und Wierl mit Elektronen erhalten worden sind.

Dann wird der flüssige Zustand behandelt. Zunächst ein Überblick über frühere Tastversuche, hierauf eine Darstellung der verschiedenen Theorien, insbesondere der von Debye und Prins. Es folgt die Schilderung des gegenwärtigen experimentellen Materials; zuerst die Struktur der Elemente, dann besonders die des Wassers. Schliesslich werden die zahlreichen Messungen an organischen, besonders langkettigen Flüssigkeiten aufgezählt.

Das nächste Kapitel ist dem amorphen Zustand gewidmet und bringt nach einer Einleitung die Streuung an Gläsern, die Untersuchungen der verschiedenen Kohlesorten und des Phosphors.

Kapitel 7: Diskussion der Faserdiagramme, Struktur der Cellulose, ihrer Derivate, des Kautschuks, der Wolle, der Naturseide und der Proteine.

Abschliessend werden noch einige Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen sowie die Studien an kristallinen Flüssigkeiten behandelt.

Das ganze Buch ist durch ein erfreuliches Gleichgewicht zwischen theoretischer und experimenteller Betrachtungsweise charakterisiert, es behandelt ein im Fluss befindliches interessantes und aussichtsreiches Thema und füllt eine bisher nicht nur in der englischen sondern auch in der deutschen Literatur vorhandene Lücke glücklich aus. Es kann jedem, der sich an die Bearbeitung dieser Materie machen will, oder aber auch nur für die experimentellen Auswirkungen interessiert, angelegentlich empfohlen werden. *H. Mark.*

Krüger, D., Celluloseacetate. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1933. VIII, 391 S. 31 Abb. im Text. 20.— RM., Lw. 21.50 RM.

Die vorliegende Monographie über Celluloseacetate und andere organische Ester der Cellulose gibt eine nicht immer ganz übersichtliche, aber recht vollständige Darstellung dieses wissenschaftlich interessanten und technisch wichtigen Gebietes. Man muss es der Verfasserin, die selbst in der technischen Praxis mit den in Frage stehenden Stoffen nicht zu tun hatte und wissenschaftlich das Material nur von bestimmten Seiten experimentell kennenlernen konnte, hoch anrechnen, dass es ihr dank ihrer ausgedehnten Interessen und hervorragenden Literaturkenntnis gelungen ist, eine von allen Seiten das Gebiet gleichmässig behandelnde Darstellung zu geben.

Im ersten Kapitel wird Allgemeines über die Struktur, Herstellung und Eigenschaften der Cellulose mitgeteilt, wobei das Hauptvalenzkettenmodell als massgebend zugrunde gelegt wird.

Das zweite Kapitel behandelt die Celluloseacetate, ihre chemische Zusammensetzung, ihre Röntgenogramme, die wahrscheinliche Molekulargrösse, Fraktionierungsfragen sowie die sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Der dritte Abschnitt ist der präparativen Herstellung der Celluloseacetate gewidmet und behandelt ausführlich die verschiedenen in der Literatur empfohlenen Darstellungsweisen.

Das vierte Kapitel wieder schildert die chemische und technische Untersuchung der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte.

Im nächsten Abschnitt kommt die Verfasserin auf die technische Verwendung der Celluloseacetate zur Herstellung von Acetatseide, plastischen Massen, Lacken, Folien, Sicherheitsglas und verschiedenen anderen Produkten zu sprechen.

Den Abschluss bildet ein Kapitel über die Celluloseester anderer organischer Säuren, wobei besonders Ameisensäure, Fettsäuren, halogenierte Fettsäuren, Oxysäuren sowie stickstoffhaltige Verbindungen in Betracht gezogen werden.

Die Darstellung vermeidet die sonst bei solchen Monographien häufig sich einstellende Schwerfälligkeit im Ausdruck, ist flüssig geschrieben, durch Tabellen und Figuren glücklich ergänzt, enthält eine grössere Zahl von Patentangaben, ein ausführliches Autoren- und Sachregister und wird zweifellos auch dem für das Gebiet interessierten Fachmann ein willkommener Helfer und Berater sein.

H. Mark.

Pauli, Wo. und Valko, E., Kolloidchemie der Eiweisskörper. 2. völlig neu bearb. Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1933. 353 S. 152 Abb. im Text und 121 Tabellen. 28.— RM., Lw. 30.— RM.

Das von Wolfgang Ostwald mit grosser Sorgfalt redigierte, bestens bekannte Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen ist durch den 6. Band: „Kolloidchemie der Eiweisskörper“ wieder um einen wertvollen Beitrag bereichert worden. Der Verlag Steinkopff, der seine besondere Aufmerksamkeit diesem wichtigen Gebiet zuwendet, beweist durch die Herausgabe dieses grundlegenden Werkes wiederum sein vielseitiges Interesse am Fortschritt der Wissenschaft.

Die beiden Verfasser, die sich hinsichtlich ihrer bevorzugten Forschungsrichtung in glücklichster Weise ergänzen, haben hier eine Darstellung geliefert, die in ihrer kritischen Formulierung, in ihrer Vollständigkeit und in ihrem tiefen Eindringen in die Zusammenhänge vorbildlich genannt werden darf. Da vorauszusehen ist, dass unter den Gebrauchern des Buches viele Biologen, Physiologen, Mediziner und Vertreter anderer verwandter Zweige unserer Wissenschaft zu finden sein werden, war es notwendig, in der Darstellung darauf entsprechend Rücksicht zu nehmen, gelegentlich Grundlegendes zu wiederholen, in den Erklärungen nicht zu viel vorauszusetzen, das eine oder andere Mal weiter auszugreifen und stets engen Anschluss an das Tatsachenmaterial zu wahren. Dies ist den Verfassern gelungen, ohne dass sie hierbei an die Exaktheit der Darstellung und an die kritische Anlage irgendwelche Konzessionen gemacht haben, so dass eine seltene Kombination von Verständlichkeit, Richtigkeit und Vollständigkeit erreicht werden konnte.

Aus dem Inhalt: 1. Physikalische Chemie der Aminosäuren und der Polypeptide. 2. Chemie der hochmolekularen Eiweisskörper. 3. Spezielle Elektrochemie der Eiweisskörper. Ferner Röntgenanalyse, osmotischer Druck, Viscosität, optische Eigenschaften, Verhalten in der Ultrazentrifuge und abschliessend Oberflächenerscheinungen an Eiweisskörpern.

Besonders hervorzuheben ist neben den bereits erwähnten Vorzügen die Reichhaltigkeit des Tabellen- und Kurvenmaterials, welche das Buch über seinen ursprünglichen Rahmen hinaus auch als Nachschlagewerk wertvoll machen.

H. Mark.

Tammann, G., Der Glaszustand. Leipzig: L. Voss 1933. 123 S. 86 Abb. im Text. 8⁰. Geh. 8.70 RM.

Das vorliegende Buch stellt hauptsächlich eine Zusammenfassung der von TAMMANN und seinen Schülern in den Jahren 1927 bis 1930 durchgeführten Arbeiten dar. Innerhalb dieses Rahmens sind die an sich nicht sehr zahlreichen Ergebnisse anderer Autoren angeführt und zur Deutung der beobachteten Erscheinungen mit herangezogen worden.

Zunächst werden die Methoden zur Überführung in den Glaszustand, der für die festen, nicht kristallisierten Stoffe typisch ist, besprochen. Das folgende Kapitel handelt von der inneren Reibung, ein weiteres von der Erscheinung des Erweichungsintervalls. In einem engen Bereich ändern sich sehr auffällig zahlreiche physikalische Eigenschaften des Glases wie Volumen, spezifische Wärme, Dielektrizitätskonstante, elektrischer Widerstand, Brechungsindex, Wärmeleitvermögen, Oberflächenspannung und elastische Konstanten. Sehr überraschend ist die Abhängigkeit des Volumens des Glases von dem Druck, unter dem es erstarrt. Anschliessend werden die hochviscosen Erscheinungen beschrieben, die sich durch die Spinnfähigkeit, das Fliess- und Schrumpfvermögen von Glasfäden und durch adiabatische Zustandsänderungen am besten charakterisieren lassen. Mit dem spontanen Kristallisationsvermögen, der hohen Reissfestigkeit dünnster Glasfäden und einigen anderen Erscheinungen beschäftigen sich die weiteren Abschnitte. Hervorzuheben ist unter diesen noch die Klasse der abnormen Gläser, welche bei momentaner Beanspruchung sich als spröde erweisen, aber durch eine geeignete Dauerlast plastisch verformt werden. Viele Polymerisations- und Kondensationsprodukte wie Kautschuk und die Kunstharze gehören in diese für technische Awendungen äusserst wichtige Gruppe.

Die für TAMMANNS Forschungen charakteristische Meisterschaft, mit einfachsten Mitteln neue und keineswegs selbstverständliche Zusammenhänge zwischen verschiedenen Eigenschaften der Materie aufzudecken, kommt in der Darstellung zum stärksten Ausdruck. Man kann der vorliegenden Abhandlung nur die grösste Verbreitung wünschen in der Hoffnung, dass viele Leser nicht allein eine Bereicherung ihrer Kenntnisse auf einem wenig bekannten Gebiet erfahren, sondern dass manche auch angeregt werden, selbst auf den von TAMMANN gezeigten Wegen an der exakten Erforschung des Glaszustandes mitzuarbeiten.

K. Clusius.

Ubbelohde, L., Zur Viscosimetrie. Mit einem Anhang: Internationale Tabelle. Berlin W 8, Jägerstr. 61: Verlag Mineralölforschung. 42 S. DIN A 4. 9.50 RM.

Viscositätsbestimmungen von Schmierölen, wie auch von bituminösen Stoffen und Asphaltbitumen, spielen seit langem bei der technischen Analyse dieser Stoffe eine entscheidende und wichtige Rolle. Es ist das Verdienst des Verfassers, dass er bereits 1907 klarstellen konnte, dass die Viscositätsgrade nach ENGLER nicht den absoluten Zähigkeitsmassen proportional waren. Mit Hilfe der Absolutwerte ist es heute möglich, den Vorgang der hydrodynamischen Vollschmierung hinreichend zu erklären und auch die Teilschmierung („halbtrockene Reibung") der Erforschung zugänglich zu machen. In seinem neuen Buch behandelt UBBELOHDE zunächst die Temperaturabhängigkeit der Viscosität, die mittels der WALTHERschen Formel mathematisch festgelegt werden kann. Es wird die Anwendung eines Viscositäts-

Temperaturblattes beschrieben und die neu eingeführten Begriffe des Viscositätspols und der Polhöhe erläutert. Ist die Viscosität eines Öles bei zwei Temperaturen bekannt, so trägt man die beiden Punkte in dem Viscositäts-Temperaturblatt ein, verbindet sie geradlinig miteinander und kann an der so gewonnenen „Viscositätsgeraden" die Viscosität des Öles bei jeder Temperatur direkt vom Blatt ablesen. Verlängert man die Geraden für mehrere Schmieröle gleicher Herkunft nach der Seite der tiefen Temperaturen über das Viscositäts-Temperaturblatt hinaus, so beobachtet man, dass sie sich mit grösster Annäherung in einem Punkte treffen, dem Viscositätspol, dessen Lage bzw. Höhe für die betreffende Ölserie charakteristisch ist. Der Verfasser beschreibt weiterhin das von ihm konstruierte Viscosimeter mit hängendem Niveau. Als Anhang ist eine internationale Tabelle angefügt, welche die kinematische Viscosität, Engler-Grade, Saybolt-Sekunden und Redwood-Sekunden miteinander vergleicht.

Das Buch wird überall da Einführung finden — in Wissenschaft und Praxis —, wo man mit Zähigkeitsmessungen zu tun haben wird. *H. Erbring.*

Bibliography of Bibliographies on Chemistry and Chemical Technology. Second Suplement 1929—1931. Herausgegeben von C. J. West und D. D. Berolzheimer. Washington: National Research Council 1932. 150 S. 1.50 $.

Auf dieses wertvolle bibliographische Hilfsmittel ist an dieser Stelle schon hingewiesen worden. Es enthält unter einer Fülle von Stichworten zusammenfassende und Originalliteratur verzeichnet, und zwar nur derartige Arbeiten und Bücher, die reine Bibliographien sind, oder über ausführliche Literaturzusammenstellungen verfügen. Besonderer Wert wird auf die Erfassung von Sammelreferaten gelegt. Die Zahl der Zitate ist meistens angegeben. Der zweite vorliegende Ergänzungsband der die Literatur 1929 bis 1931 enthält, bringt auch eine ganze Reihe physikalisch-chemischer Stichworte. Es seien z. B. herausgegriffen: Adsorption, Atomtheorie, Kapillarität, Katalyse, Kolloide, elektrische Leitfähigkeit, Korrosion, osmotischer Druck, Röntgenstrahlen, Spektra, Viscosität u. a. m.

E. Proskauer.

British Chemicals and their Manufacturers. 1935. 459 S. Association of British Chemical Manufacturers. London 1935. (W. 1, 166 Picadilly.)

Der vorliegende Band ist die neueste Ausgabe des alle 2 Jahre erscheinenden offiziellen Adressbuches, des Verbandes britischer chemischer Fabrikanten. Ausser einem Mitgliederverzeichnis dieses Verbandes enthält es ein Verzeichnis der von diesen hergestellten Chemikalien unter Angabe der Herstellerfirma, fernerhin eine Übersicht über geschützte und Handelsnamen und deren Inhaber. Sämtliche Angaben sind sechssprachig gemacht (englisch, französisch, spanisch, italienisch, portugiesisch und deutsch), auch die Register. *E. Proskauer.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 1.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 35. 1200.